PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 1 am 14. Dezember 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Vorträge u. Diskussionen des VIII. Deutschen Physikertages in Bad Nauheim, vom 20.—24. September 1932:

R. Becker, Elastische Spannungen und magnetische Eigenschaften. S. 905.

F. Preisach, Permeabilität und Hysterese bei Magnetisierung in der energetischen Vorzugsrichtung. S. 913.

R. Gans, Ferromagnetische Einkristalle. S. 924.

H. Kohn u. K. v. Fragstein, Ein Christiansenfilter für ultraviolette Strahlung. S. 929.

H. Bartels, Über den quadratischen Starkeffekt der hohen P-Terme im inneren Feld eines Natriumvakuumbogens. S. 932.

O. Zeier, Durchschlaguntersuchungen in komprimierten Gasen und in flüssiger Kohlensäure. S. 932.

W. Koch, Über den Zündvorgang von Entladungen mit Glühkathode bei niedrigen Gasdrucken. S. 934.

E. Rupp, Neuere Versuche zur Polarisation der Elektronen. S. 937.

Originalmitteilungen:

H. Falkenhagen und W. Fischer, Zur elektrostatischen Theorie der Frequenzabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten und der Dielektrizitätskonstanten in gemischten Lösungen starker Elektrolyte. I. S. 941.

N. Embirikos, Über den Einfluß von Ionen auf die Ramanbanden des Wassers. S. 946.

M. Trautz und E. Fröschel, Notiz zur Beeinflussung der inneren Reibung von O_2 durch ein Magnetfeld. S. 947.

Q. Majorana, Über einen neuen photoelektrischen Versuch. S. 947.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 59: Eisen. Teil B. S. 952.

G. Heußel, Elementare Elektrizitätslehre. I. Teil. S. 952.

Personalien. S. 952.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VIII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD NAUHEIM, VOM 20.—24. SEPTEMBER 1932.

Zusammenfassende Berichte.

R. Becker (Berlin), Elastische Spannungen und magnetische Eigenschaften.

A. Die Abhängigkeit der freien Energie von der Richtung der spontanen Magnetisierung.

Die quantenmechanische Verschärfung der Weißschen Theorie liefert uns eine befriedigende Erklärung für die Tatsache, daß ein ferromagnetisches Material bereits bei vergleichsweise kleinen Feldstärken (etwa einigen hundert Oerstedt) zur Sättigung magnetisiert werden kann. Sie bleibt uns aber zunächst eine Erklärung dafür schuldig, weshalb dazu überhaupt eine endliche Feldstärke erforderlich ist. Zur Beschreibung der Gestalt der technischen Magnetisierungskurve liefert die in anderer Hinsicht so erfolgreiche Hypothese des inneren Feldes keinen Beitrag. Sie gibt uns nur den Betrag J_s der spontanen Magnetisierung, ohne etwas über deren Richtung auszusagen. Auch die Deutung des inneren Feldes durch das Austauschintegral der Quantenmechanik liefert solange keine Abhängigkeit der Energie von der Richtung, als man die rein magnetische Wechselwirkung der verschiedenen Elektronenspins gegeneinander bzw. gegen die Bahnmomente vernachlässigt. Es besteht hier eine weitgehende Analogie zu den sehr genau bekannten Verhältnissen in der Spektroskopie: Die Austauscheffekte liefern uns nur die energetische Lage der verschiedenen Multiplettsysteme gegeneinander, aber noch nicht die als Feinstruktur bezeichnete Aufspaltung in Dubletts oder Quintetts, welche bekanntlich erst

durch die rein magnetischen Energiebeträge bewirkt wird. Der spektroskopischen Grobstruktur entspricht in der Theorie des Ferromagnetismus die Ermittlung des Betrages der spontanen Magnetisierung; die Multiplettaufspaltung dagegen hat ihr Analogon in der Abhängigkeit der Energie von der Richtung, sie ist also entscheidend für die Gestalt der technischen Magnetisierungskurve.

Zu einer Vorstellung von der Größenordnung dieser „Multiplettaufspaltung" gelangt man am einfachsten durch eine Abschätzung desjenigen äußeren Magnetfeldes H, welches imstande ist, die magnetische Wechselwirkung von zwei benachbarten Elementarmagneten zu überwinden: Bedeutet M_0 ein Bohrsches Magneton und a die Gitterkonstante, so erwarten wir ungefähr $H \cdot M_0 = \frac{M_0^2}{a^3}$. Nach Erweiterung mit der Loschmidtschen Zahl erhalten wir also

$$H \approx \frac{5593}{\text{Atomvolumen}} \approx 600\,\text{Oerstedt}.$$

Das ist tatsächlich die Größenordnung der Feldstärke, die man zur technischen Sättigung benötigt und welche uns ein Maß für die Feinstruktur im obigen Sinne liefert. Demgegenüber wird die Grobstruktur gemessen durch diejenigen Felder, die man aufwenden muß, um eine wesentliche Steigerung der Magnetisierung über den Betrag der spontanen Magnetisierung hinaus zu erzwingen. Sie mißt nach Zehntausenden von Oerstedt.

Zur Messung der Richtungsabhängigkeit der Energie kann natürlich nur ein Material dienen, bei welchem die verschiedenen räumlichen Richtungen auch physikalisch verschieden sind. Als derart anisotrope Versuchsstücke kommen hauptsächlich in Betracht entweder Einkristalle oder elastisch verspanntes polykristallines Material. Zu messen hat man stets die Magnetisierungsarbeit

$$U = \int_0^{J_s} H \cdot dJ,$$

welche man aufwenden muß, um das Material nach den verschiedenen Richtungen zur Sättigung zu magnetisieren. Zeigt z. B. das gleiche Material bei Magnetisierung nach den zwei Richtungen a und b verschiedene Kurven, so liefert die von den beiden Kurven eingeschlossene Fläche die gesuchte Energiedifferenz für die beiden ins Auge gefaßten Richtungen:

$$U_b - U_a = \int_b H dJ - \int_a H dJ.$$

Für Einkristalle wurden derartige Messungen durchgeführt von Webster (1) an Eisen, sowie von Honda (2) und Kaya (3) an Eisen, Nickel und Kobalt. Orientierende Untersuchungen an der Reihe der Eisen-Nickel-Legierungen wurden von Lichtenberger (4) durchgeführt. Alle an kubisch kristallisierenden Substanzen ausgeführten Messungen der Abhängigkeit der oben definierten Energie von den Richtungskosinussen α_1, α_2, α_3 der Magnetisierung gegen die drei Würfelkanten sind verträglich mit der einfachen Formel

$$U = U_0 + K\,(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2), \quad (1)$$

wo K eine für die Substanz charakteristische Materialkonstante bedeutet. Das Minimum von U liegt bei positiven Werten von K in der Richtung der Würfelkante (100), dagegen bei negativem K in der Richtung der Raumdiagonale (111). Der erstere Fall liegt vor beim Eisen und den

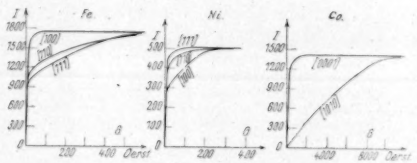

Fig. 1.

Eisen-Nickel-Legierungen, bis etwa zu 70 Proz. Nickel, der zweite dagegen bei den höherprozentigen Legierungen sowie vor allem beim reinen Nickel. Der Wert von U ist beim Minimum nahezu gleich Null, so daß die additive Konstante U_0 für positives K fast Null ist; für negatives K dagegen wird $U_0 \approx -\frac{1}{3} K$.

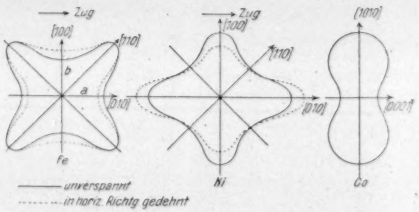

Fig. 2.

In Fig. 1 sind die Magnetisierungskurven für Eisen, Nickel, Kobalt nach einigen Richtungen wiedergegeben. In Fig. 2 – in Form eines Vektordiagramms – die daraus folgende Abhängigkeit der Energie von der Richtung innerhalb einer (in der Figur angegebenen) Ebene.

Vom theoretischen Standpunkt ist zur obigen Formel zu sagen: Wenn man fordert, daß die Richtungskosinusse mit keiner höheren als der vierten Potenz in die Formel eingehen, ist der Ausdruck (1) der einzige, welcher überhaupt mit der Symmetrie eines kubischen Kristalls verträglich ist[1]). Die Aufgabe ist damit eingeschränkt auf die Berechnung der einen Konstanten K aus atomtheoretischen Vorstellungen. Ansätze in dieser Hinsicht liegen vor in den Untersuchungen von Mahajani (5), Akulov (6) sowie von Bloch und Gentile (7). Man erhält für K einen Wert von der wirklich beobachteten Größenordnung, wenn man die magnetische Wechselwirkungsenergie von Bohrschen Magnetonen berechnet, welche an den Gitterpunkten angeordnet sind und einzeln eine räumliche Ausdehnung von etwa 10^{-9} cm besitzen. Eine derartige endliche Ausdehnung ist nötig, da erst der „Quadrupol-Anteil" der magnetischen Energie bei der Summation über das ganze reguläre Gitter einen von Null verschiedenen Betrag liefert. Eine strengere Theorie sowie eine Begründung für die Verschiedenheit des Vorzeichens von K bei Eisen und Nickel steht noch aus.

Auch im polykristallinen, also quasi-isotropen Material können Vorzugslagen der Magnetisierung geschaffen werden durch elastische Verspannungen. Die eindeutigsten Versuchsergebnisse liegen hier vor an Drähten, welche unter einem longitudinalen Zug stehen. Bei Nickel (8) wächst die Magnetisierungsarbeit mit wachsendem Zuge an, und zwar für stärkere Spannungen σ mit diesen proportional. Durch starke Spannungen werden offenbar energetische Vorzugslagen geschaffen, welche im wesentlichen senkrecht zur Zugrichtung orientiert sind. Die Abhängigkeit der Magnetisierungsarbeit U von der Zugspannung σ gewinnt ein besonderes Interesse dadurch, daß nach einer einfachen thermodynamischen Beziehung die Änderung von U mit σ genau gleich der negativen Magnetostriktion sein muß:

$$\frac{\partial U}{\partial \sigma} = -\lambda .$$

Hier bedeutet λ den relativen Zuwachs der Länge des Drahtes bei der Magnetisierung von $J = 0$ bis $J = J_s$. Die Tatsache, daß Nickel eine negative Magnetostriktion besitzt, tritt dadurch in einen unmittelbaren und quantitativen Zusammenhang damit, daß beim Nickel unter Zug die Zugrichtung zugleich eine Richtung schwerer Magnetisierbarkeit darstellt.

Entsprechend finden wir bei Substanzen mit positiver Magnetostriktion (das sind insbesondere Eisen-Nickel-Legierungen mit einem Nickelgehalt zwischen etwa 5 und 80 Proz.) stets eine Abnahme von U mit zunehmender Zugspannung. Als Beispiel dafür sind besonders geeignet die Messungen von Preisach (9) an *Fe* mit 8 Proz. *Ni*. Die Definition der Energie U durch die Fläche $\int H\,dJ$ ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn die zur Berechnung benutzte Kurve im wesentlichen reversibel durchlaufen wird, da nur dann die geleistete Magnetisierungsarbeit auch wirklich als freie Energie im Material aufgespeichert wird. Bei den oben dargestellten Einkristallkurven wie auch bei denen für Nickel unter starkem Zug war diese Bedingung mit hinreichender Näherung erfüllt, indem hier die Koerzitivkraft sehr klein war im Verhältnis zur Sättigungsfeldstärke. Bei den extrem steilen Preisachschen Kurven liegen jedoch ganz andere Verhältnisse vor. Der ganze Magnetisierungsvorgang besteht hier im wesentlichen aus einem einzigen Barkhausensprung, während die reversible Arbeitsleistung praktisch gleich Null ist. Bei einem Material mit positiver Magnetostriktion stellt sich die spontane Magnetisierung in die Richtung einer Zugspannung ein, also bei unserm Draht in die Richtung der Drahtachse; solange kein äußeres Magnetfeld wirkt, ist natürlich die parallele und die antiparallele Orientierung gleich wahrscheinlich. Ein sehr instruktives Kriterium dafür, daß unter der Wirkung eines Zuges wirklich die oben beschriebene Orientierung eintritt, lieferte die Messung des elektrischen Widerstandes (Mc Keehan (10), Gerlach (11)). Darüber, wie unter der Wirkung eines Feldes der irreversible Übergang aus der einen Richtung in die andere vor sich geht, wird in dem Vortrag von Preisach ausführlich berichtet werden.

Ein Vergleich der Nickelkurven mit denjenigen für das hexagonale Kobalt (Fig. 2) zeigt, daß ein Nickeldraht unter Zug sich in seinem magnetischen Verhalten einem stabförmigen Kobalteinkristall nähert, dessen sechszählige Achse senkrecht zur Stabachse liegt. Dagegen erzeugt man bei dem Preisachschen Material durch eine Zugspannung qualitativ die gleichen Verhältnisse wie bei einem nach der „leichten" Richtung geschnittenen Kobalteinkristallstab.

Im allgemeinen wird die Abhängigkeit der Energie von der Richtung der Größe J_s weder allein durch den Verzerrungstensor, noch allein durch die kristallographische Symmetrie bestimmt sein, sondern durch das Zusammenwirken von beiden Ursachen zugleich.

1) Nach Gans (16) ist es zur vollständigen Wiedergabe der Messungen allerdings nötig, die Gleichung (1) durch ein Glied der sechsten Potenz zu vervollständigen.

Die Situation der Theorie hinsichtlich des Einflusses der elastischen Verzerrungen ist etwa die gleiche wie bei der Kristallenergie (Gl. 1): Der einzige Ausdruck für die Energie, welcher mit der regulären Symmetrie verträglich ist und linear von den Verzerrungen A_{ip} sowie höchstens quadratisch von den Richtungsgrößen α_1, α_2, α_3 abhängt, enthält überhaupt nur zwei wesentliche neue Konstanten, die im folgenden mit s und p bezeichnet sind, so daß bei einer homogenen Verzerrung A_{ip} die Formel (1) zu ergänzen ist zu

$$\left.\begin{aligned} U = U_0 &+ K(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \\ &+ s\left\{A_{11}\left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3}\right) + A_{22}\left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3}\right) + A_{33}\left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3}\right)\right\} \\ &+ 2p\left\{A_{12}\alpha_1\alpha_2 + A_{23}\alpha_2\alpha_3 + A_{31}\alpha_3\alpha_1\right\}. \end{aligned}\right| \quad (2)$$

Eine exakte Messung dieser beiden für den Verzerrungsanteil der Energie charakteristischen Zahlen wird ermöglicht durch Betrachtung der Magnetostriktion. Fügt man nämlich zu der soeben angegebenen Energie noch die in den A_{ik} quadratische rein elastische Verzerrungsenergie hinzu, so wird die Magnetostriktion beschrieben durch diejenige Verzerrung A_{ik}, welche die Summe beider Energien

$$U + U_{\text{elast.}}$$

bei vorgegebener Richtung α_1, α_2, α_3 der Magnetisierung zu einem Minimum macht. Für die parallel der Magnetisierung gemessene relative Längenänderung λ ergibt sich dabei, wenn G den Schubmodul der Elastizitätstheorie bedeutet:

in Richtung der Würfelkante $\lambda_{100} = -\frac{s}{3G}$

in Richtung der Raumdiagonale $\lambda_{111} = -\frac{p}{3G}$

in der Richtung $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$

$$\lambda_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = -\frac{1}{3G}\left\{s + 3(p-s)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2)\right\}.$$

Durch Mittelung über alle Raumrichtungen ergibt sich ferner für den quasi-isotropen Polykristall

$$\overline{\lambda} = -\frac{1}{3G}\cdot\frac{2s+3p}{5}.$$

Diejenige Zugspannung σ, bei welcher Kristallenergie und magnetische Verzerrungsenergie von der gleichen Größenordnung werden, ergibt sich nach den Gleichungen (1) und (2) aus der Relation

$$\frac{1}{3}K \approx \lambda \cdot \sigma$$

(σ Spannung, λ Magnetostriktion, K Konstante der Kristallenergie).

Sie liegt für Eisen etwa bei 20, für Nickel bei 4 kg/mm², wie sich leicht aus den Zahlen der Tabelle ergibt.

Die drei magnetischen Kristallkonstanten für Eisen und Nickel.

	K erg/cm³	λ_{100}	λ_{111}	$\frac{K}{3\lambda}$ kg/mm²
Eisen.	$4{,}2 \cdot 10^5$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$-1{,}3 \cdot 10^{-5}$	80
Nickel	$-0{,}37 \cdot 10^5$	$-5{,}2 \cdot 10^{-5}$	$-2{,}8 \cdot 10^{-5}$	4

Die Wirksamkeit der Verzerrungsenergie bereits bei relativ kleinen Dehnungen beruht im wesentlichen darauf, daß der gedehnte Kristall eine niedere als kubische Symmetrie besitzt und daß dadurch im verzerrten Kristall bereits die Dipolnäherung der magnetischen Energie wirksam wird, während im unverzerrten Material erst die Quadrupolnäherung einen von Null verschiedenen Wert liefert.

B. Die reversible Permeabilität.

Wir haben bisher nur die Abhängigkeit der Energie von der Richtung der spontanen Magnetisierung betrachtet. Nun wollen wir überlegen, in welcher Weise unter der Wirkung eines äußeren Feldes die Einrichtung der Magnetisierung in die Feldrichtung erfolgen kann. Sehen wir unter diesem Gesichtspunkt die Kurven der Fig. 1 für Einkristalle an. Wenn wir die Vorgänge bei sehr schwachen Feldern zunächst vernachlässigen, so bemerken wir einen fast senkrechten Anstieg bis zu einem Knie oder Knick, von dem ab die Kurve wesentlich flacher verläuft. Nur dieser flache Teil liefert einen wesentlichen Beitrag zu der oben betrachteten Magnetisierungsarbeit U. Dieser Kurvenverlauf legt z. B. für die Magnetisierung nach einer Flächendiagonalen (110) die folgende Deutung nahe: Beim Feld Null liegt die Magnetisierung zunächst in einer der sechs möglichen 100-Richtungen. Auf dem steilen Teil der Kurve geht die Magnetisierung überall in die am günstigsten gelegene „leichte Richtung" über, in unserm Fall also in eine solche Kantenrichtung, welche mit dem Feld einen Winkel von 45° einschließt.

Auf diesen Übergang von einer leichten Richtung in eine andere, welcher im Maßstab der Fig. 2 nahezu hemmungslos verlaufen muß, werden wir sogleich zurückkommen. Um nun oberhalb des Knies eine weitere Steigerung der Magnetisierung zu erzwingen, muß der Vektor J_s in die schwerere Richtung 110 hineingedreht werden. Die oben errechnete Kristallenergie U besteht gerade aus dieser Arbeit beim Herausdrehen von J_s aus der leichten Richtung. Diese Vorstellung gestattet, wie insbesondere Akulov (10) gezeigt hat, eine quantitative Berechnung der Höhe des Knies sowie des weiteren Verlaufs der Kurve nicht nur beim Einkristall, sondern — nach einer geeigneten räumlichen Mittelung — auch beim gut ausgeglühten, d. h. spannungsfreien Polykristall.

Ebenso wie die Einkristallkurven oberhalb des Knicks lassen sich die Kurven für Nickel unter Zug durch reine Drehprozesse beschreiben. Unter der Wirkung eines homogenen Zuges σ entsteht beim Nickel eine ähnliche Richtungsabhängigkeit der Energie, wie sie in Fig. 2 für Kobalt dargestellt ist. Durch ein äußeres Feld wird der J-Vektor kontinuierlich und reversibel aus der Querlage in die Feldrichtung hineingedreht. Und zwar, wie von Becker und Kersten theoretisch und experimentell gezeigt wurde, in solcher Weise, daß der Winkel ϑ zwischen Feld und Magnetisierung in jedem Augenblick gegeben ist durch

$$\cos\vartheta = \frac{HJ_s}{3\lambda\sigma}.$$

Dabei wurde — was beim Nickel in erster Näherung gestattet ist — die kristallographische Richtungsabhängigkeit der Magnetostriktion λ vernachlässigt. Für die Suszeptibilität erhalten wir so den quantitativ gut bestätigten Ausdruck

$$\chi_0 = \frac{J_s^2}{3\lambda\sigma}$$

oder auch

$$\mu_0 - 1 = 4\pi\frac{J_s^2}{3\lambda\sigma}. \qquad (3)$$

Wir haben damit zwei durch Versuche belegte Fälle kennengelernt, in denen die reversible Magnetisierung durch reine Drehprozesse beschrieben werden kann. Im allgemeinen jedoch und insbesondere bei hochpermeablen Materialien ist diese Beschreibung durchaus unzureichend. Betrachten wir zur Erläuterung nochmals die Einkristallkurven. Zeichnet man die Abszissenachse in größerem Maßstab, so erkennt man, daß von einem senkrechten Anstieg am Anfang keine Rede sein kann. Sie zeigen vielmehr stets eine durchaus normale und keineswegs besonders große reversible Anfangspermeabilität. Der steile Anstieg beginnt erst bei Feldern von der Größenordnung 1/10 Oerstedt (Koerzitivkraft), wobei die Größe dieses Feldes noch weitgehend von der Qualität des Kristalls abhängt. Zur Deutung dieser Anfangspermeabilität könnte man daran denken, daß auch hier der J-Vektor durch das Feld zunächst ein wenig aus der leichten Richtung herausgedreht wird und daß danach (beim steilen Anstieg) die Umklappungen einsetzen. Mit Hilfe der sehr genau bekannten Formel (1) für die Kristallenergie überzeugt man sich aber leicht, daß ein solches Herausdrehen aus der (100)-Richtung nur sehr schwer erfolgt. Es könnte höchstens zu einer gegenüber der Beobachtung etwa 100mal zu kleinen Anfangspermeabilität Veranlassung geben. Ein Herausdrehen aus der leichten Richtung kommt also im Anfangsgebiet (d. h. unterhalb des Knies) praktisch überhaupt nicht in Frage. Der einzige bisher (13) vorgeschlagene Mechanismus, mit dessen Hilfe sich in diesem Gebiet die reversible Magnetisierung zwanglos deuten läßt, besteht in einer Art „Wandverschiebung", die man schematisch in folgender Weise beschreiben kann:

Es handle sich speziell darum, einen vorher entmagnetisierten Eiseneinkristall nach der (100)-Richtung zu magnetisieren. Zunächst wird der Kristall aus homogenen „Bezirken" zusammengesetzt sein, deren J-Vektoren mit einer der sechs Kantenrichtungen zusammenfallen. Wenn das Material im Innern völlig spannungsfrei ist, sind für jeden einzelnen Bezirk die verschiedenen Kantenrichtungen völlig gleichwertig. Sobald jedoch irgendwelche unregelmäßigen elastischen Verspannungen innerhalb des Kristalls vorhanden sind, wird an jeder Stelle diejenige Kantenrichtung bevorzugt werden, welche mit der Richtung der größten Dehnung am nächsten zusammenfällt. Bei einer überlagerten Zugspannung in Richtung der Kante [010] (Fig. 2) geht etwa im Fall des Eisens die ausgezogene Kurve der Einkristallenergie über in die punktierte. Die Lagen [010] und [100] sind nicht mehr energetisch gleichwertig, sondern die Energie in der Richtung a ist kleiner als diejenige in b. Und zwar ist der Energieunterschied nach unsern Ausgangsformeln ((1) und (2)) im wesentlichen gegeben durch das Produkt $\lambda \cdot \sigma$ aus Magnetostriktion und Zugspannung.

In der Fig. 3 sind in grobschematischer Weise die bei einem sinusartigen Verlauf der inneren Spannungen zu erwartenden Verhältnisse dargestellt. Ein Streifen des Kristalls (a) möge durch die inneren Spannungen in solcher Weise deformiert sein, daß er in vier „Druckbezirke" 2, 4, 6, 8 und vier „Zugbezirke" 1, 3, 5, 7 unterteilt ist. Die Art der Verzerrung ist in b angedeutet,

darunter (c) der etwa auf der Mittellinie gemessene und bei Dehnung in Richtung des Feldes H positiv gezählte Wert der Zugspannung σ. Eine solche Spannungsverteilung wäre natürlich in einem isolierten Streifen nicht stabil, sie kann es erst werden durch Einbettung in das übrige, in ähnlicher Weise verspannte Material. Im unteren Teil der Figur schließlich ist eine bei einer solchen Spannungsverteilung stabile Richtungsverteilung der spontanen Magnetisierung zur Anschauung gebracht, wobei natürlich in jedem Bezirk zunächst zwei um 180° gegeneinander verdrehte Richtungen energetisch gleichwertig sind. Wenn wir nun auf dieses ganze Gebilde ein schwaches, nach rechts gerichtetes Feld wirken lassen, so erwarten wir eine solche Verschiebung der Grenzwände zwischen den einzelnen Bezirken, daß sich die „günstig" gelegenen Bezirke Nr. 1 und 5 auf Kosten ihrer Nachbarn

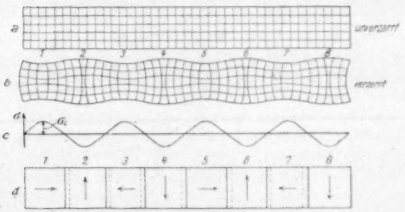

Fig. 3.

ausdehnen, während die „ungünstig" gelegenen (Nr. 3 und 7) zugunsten ihrer Umgebung zusammenschrumpfen. Die neue, durch ein kleines Feld H etwa bewirkte Lage der Wände ist in der Figur punktiert angedeutet. Die durch dieses Feld erzeugte pauschale Magnetisierung ist dann gegeben durch das J_s-fache des bei dieser Verschiebung von den Wänden überstrichenen Volumens.

Wir können auch sogleich die Größenordnung der durch diesen Mechanismus ermöglichten reversiblen Permeabilität angeben. Sei etwa bei einem bestimmten Feld Hx der Abstand der Wand von der ursprünglichen Gleichgewichtslage (bei $\sigma = 0$), so ist die Energie in Abhängigkeit von x gegeben durch

$$U(x) = -HJ_s x + \lambda \int_0^x \sigma dx.$$

Die Gleichgewichtslage entspricht dem Minimum von $U(x)$, also

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \quad \text{d. h.} \quad HJ_s = \lambda\sigma.$$

Man kann danach sagen, daß die Wand mit der „Kraft" HJ_s nach rechts, mit $\lambda\sigma$ dagegen nach links gezogen wird. Für kleine Wandverschiebungen x und bei einer sinusförmigen Spannungsverteilung von der Amplitude σ_i und der Wellenzahl n

$$\sigma = \sigma_i \sin 2\pi n x$$

folgt daraus für die Wandverschiebung x

$$HJ_s = \lambda\sigma_i 2\pi n x \quad \text{oder} \quad x = \frac{J_s H}{2\pi n \lambda \sigma_i}.$$

Auf einem Zentimeter liegen aber $2n$ derartige Wände, so daß wir als Folge der Wandverschiebungen die pauschale Magnetisierung

$$J_s 2n x = \frac{J_s^2 H}{\pi \lambda \sigma_i}$$

erwarten.

Als Näherungswert für die Anfangspermeabilität μ_0 erhalten wir also auf Grund unseres primitiven Modells

$$\mu_0 - 1 \backsimeq 4 \cdot \frac{J_s^2}{\lambda \sigma_i}. \qquad (4)$$

Danach ist also die Anfangspermeabilität entscheidend bestimmt durch die Amplitude σ_i der unregelmäßigen inneren Spannungen; sie ist — wenigstens innerhalb gewisser Grenzen — unabhängig von deren Wellenlänge. Und zwar ist die Abhängigkeit von σ_i die gleiche, wie wir sie weiter oben [Gl. (3)] mit Hilfe der Drehvorstellung für Nickel unter einem sehr starken äußeren Zug gefunden hatten. Es ist sehr auffallend, daß beide Grenzfälle (sehr große und sehr kleine Spannungen) trotz der völligen Verschiedenheit des wirksamen Mechanismus im wesentlichen zur gleichen Formel für die Permeabilität führen. Tatsächlich wurde die zuletzt angegebene Beziehung (4) zwischen Permeabilität und inneren Spannungen auf Grund der Drehvorstellung bis auf einen etwas abweichenden Zahlenfaktor bereits von Kersten (11) angegeben und in der folgenden Weise diskutiert:

Einer unmittelbaren Prüfung der Relation (4) steht die Schwierigkeit entgegen, daß für die Größe σ_i keine genauen Angaben zur Verfügung stehen. Im allgemeinen werden derartige Spannungen herrühren von eingelagerten Fremdkörpern oder von vorhergegangenen plastischen Verformungen. Von besonderem Interesse sind natürlich die bei den verschiedenen Legierungen überhaupt erreichbaren Höchstwerte der reversiblen Permeabilität. Kersten (11) hat nun gefunden, daß man in der ganzen Legierungsreihe Eisen-Nickel die Größenordnung der höchsten bisher bei sorgsamster Behandlung des Materials überhaupt erreichten μ_0-Werte richtig erhält, wenn man für σ_i in Gleichung (4) diejenige Verspannung einsetzt, welche der Magnetostriktion selbst entspricht, d. h. also $\sigma_i \approx E \cdot \lambda$, wo E den Elastizitätsmodul angibt. Es scheint plausibel,

daß während der Abkühlung der Legierung nach der letzten Glühung gleichzeitig mit der Ausbildung der spontanen Magnetisierung Verspannungen von dieser Größenordnung auftreten. Danach wäre also – bei Ausschaltung aller andern Störungsursachen – die höchste erreichbare Permeabilität größenordnungsmäßig gegeben durch

$$\mu_0 - 1 \approx \cdot \frac{J_s^2}{\lambda^2 E} \cdot \qquad (5)$$

Die in der Untersuchung von Kersten enthaltene Zusammenstellung der größten bisher gemessenen μ_0-Werte in Abhängigkeit vom Nickelgehalt zeigt, daß die Gleichung (5) in der ganzen Eisen-Nickel-Reihe eine überraschend gute Beschreibung des Verlaufs von μ_0 liefert.

Kersten hat weiterhin gezeigt, daß man eine ganze Reihe von magnetischen Eigenschaften durch ein und denselben pauschalen Zahlenwert σ_i für die inneren Spannungen zutreffend beschreiben kann. Hier nur noch ein charakteristisches Beispiel. Bei sehr harten Materialien darf man in der Regel annehmen, daß die inneren Spannungen groß sind im Vergleich zur Kristallenergie, so daß die Ausgangslagen des J-Vektors allein durch die Hauptachsenrichtungen des Verzerrungstensors bestimmt sind. In diesem Grenzfall wird die nach (2) zu berechnende Magnetisierungsarbeit allein durch die inneren Spannungen bestimmt. Und zwar ergibt sich einfach $U = \lambda \cdot \sigma_i$. Die Kontrolle auf die Richtigkeit der zugrunde gelegten Vorstellung besteht darin, daß man die gemessenen Werte von μ_0 und U mit demselben Wert von σ_i erklären kann.

Ein ganz anderer Effekt, welcher ebenfalls einen Zugang zu der wichtigen Größe σ_i eröffnet, besteht in der Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Magnetisierung. Giebe und Blechschmidt (12) haben beobachtet, daß der Elastizitätsmodul des zur Sättigung magnetisierten Nickels stets größer ist als derjenige im Ausgangszustand; und zwar beträgt der Unterschied (der „ΔE-Effekt") bis zu 17 Proz. bei weichem (gut ausgeglühtem) Material, um bei einem harten Stab bis auf 1,2 Proz. herunterzugehen. Dieser Effekt ist so zu deuten: Zur Messung des E-Moduls muß man die durch eine kleine Zuglast σ bewirkte Längenänderung δl beobachten. Durch die Zugbeanspruchung erfolgt aber eine teilweise Querstellung der magnetischen Bezirke, welche ihrerseits wegen der negativen Magnetostriktion eine zusätzliche Dehnung zur Folge hat. Wegen der unregelmäßigen und gegenüber der zur Messung benutzten Spannung σ großen inneren Spannungen σ_i kommt dabei jedoch nur etwa der Bruchteil $\frac{\sigma}{\sigma_i}$ der gesamten Magnetostriktion λ zur Wirksamkeit. Eine genauere, von Kersten durchgeführte Rechnung liefert dazu noch den Zahlenfaktor 2/5, so daß als totale, von der gegen σ_i als klein angenommenen Last σ hervorgerufenen Dehnung zur Beobachtung gelangt

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\sigma}{E_0} + \frac{2}{5} \frac{\lambda}{\sigma_i} \sigma .$$

Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes mißt man also tatsächlich einen E-Modul

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_0} + \frac{2}{5} \frac{\lambda}{\sigma_i} .$$

Führt man die Messung dagegen bei einem starken Magnetfeld aus, so unterbleibt natürlich die zusätzliche magnetostriktive Dehnung, da alle Bezirke durch das starke Feld in ihrer Lage fixiert sind. Wir erhalten somit für den ΔE-Effekt

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_0 - E}{E_0} \approx \frac{2}{5} \frac{\lambda E_0}{\sigma_i} .$$

Mit den für Nickel gültigen Zahlenwerten $\lambda = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ und $E_0 = 20000$ kg/mm² folgt daraus für $\sigma_i = 1$ kg/mm² ein ΔE-Effekt von 20 Proz., für $\sigma_i = 25$ kg/mm² dagegen ein solcher von 1,2 Proz. Der zur Erklärung des von Giebe und Blechschmidt beobachteten Höchstwertes von 17 Proz. erforderliche σ_i-Wert liegt tatsächlich sehr nahe bei demjenigen Wert, den man braucht, um mit Hilfe unserer Gleichung (4) den bisher erreichten Höchstwert der Anfangspermeabilität zu erklären.

C. Remanenz und Koerzitivkraft.

Die Remanenz läßt sich in ihren wesentlichen Zügen erklären aus dem Umstand, daß die Gleichgewichtslagen der einzelnen Bezirke nur bis auf eine Drehung um 180° oder 90° definiert sind. Läßt man also nach der Sättigungsmagnetisierung das Feld wieder auf Null abnehmen, so werden die Bezirke in derjenigen von den möglichen Richtungen liegenbleiben, welche mit der vorhergegangenen Feldrichtung den kleinsten Winkel einschließt. Das Normale (bei isotroper Verteilung der inneren Spannungen) sind dabei Remanenzen von etwa 50 Proz. der Sättigung. Bei schwach verformten (weichen) Materialien werden die Gleichgewichtslagen natürlich durch die Kristallenergie bestimmt, wodurch auch eventuell von 50 Proz. wesentlich abweichende Remanenzwerte auftreten können. Durch Überlagerung einer homogenen äußeren Verspannung läßt sich aber wegen der damit verknüpften Orientierung der Gleichgewichtslagen fast jeder Remanenzwert zwischen 0 und 100 Proz. realisieren. (Starke Zugspannung bei negativer oder positiver Magnetostriktion.) So äußert sich beim Nickel unter Zug die

Querstellung der Vorzugslagen in einem starken Absinken der Remanenz, während im Gegensatz dazu ein Material mit positiver Magnetostriktion eine praktisch 100prozentige Remanenz besitzt.

Eine besondere Schwierigkeit bereitet die Deutung der Koerzitivkraft. Die Ursache sowohl für die Remanenz wie auch für die Koerzitivkraft besteht letzten Endes darin, daß bei schwachen Feldern stets mehrere Gleichgewichtslagen für den Vektor J_s der spontanen Magnetisierung möglich sind, welche durch einen Energieberg voneinander getrennt werden. Läßt man, von der Sättigung kommend, das Feld auf Null abnehmen, so wird im allgemeinen (im Remanenzpunkt) diejenige von den möglichen Gleichgewichtslagen eingenommen, welche der Feldrichtung am nächsten liegt. Läßt man nun das Feld nach der entgegengesetzten Seite hin wieder zunehmen, so muß schließlich ein irreversibler Übergang (Barkhausensprung) von J_s in solche Lagen erfolgen, welche zu den der neuen

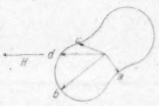

Fig. 4.

Feldrichtung benachbarten Gleichgewichtslagen gehören. Der Mechanismus dieser irreversiblen Übergänge ist noch weitgehend ungeklärt.

Ein naheliegender, aber praktisch durchaus unzulänglicher Erklärungsversuch knüpft an die reine Drehvorstellung an: Bei einem sehr stark verformten Material, in welchem der Verzerrungsanteil der magnetischen Energie groß ist gegenüber der Kristallenergie (Fig. 4), haben wir zwei um 180° gegeneinander versetzte Gleichgewichtslagen. Die reversible Permeabilität läßt sich hier durch Drehprozesse befriedigend beschreiben. Man könnte nun daran denken, auch die Koerzitivkraft in folgender Weise zu deuten: Wenn das Feld von rechts her auf Null abgenommen hat, befinde sich der Vektor J_s in der Gleichgewichtslage a. Wenn jetzt H nach links hin anwächst, so wird J_s bis zu einer Stelle b gedreht, welche dem Gipfel des Energieberges entspricht und wo der Vektor J_s bei weiterer Steigerung des Feldes sprunghaft etwa nach c übergeht, um von hier aus stetig in die neue Feldrichtung hineinzudrehen. Die rechnerische Durchführung dieses Bildes gibt für die Koerzitivkraft den Ausdruck

$$H_c = \frac{3}{2}\frac{\lambda \sigma_i}{J_s},$$

welcher dadurch an der Erfahrung zu prüfen ist, daß man die Werte von σ_i aus der Anfangspermeabilität oder aus der Magnetisierungsarbeit entnimmt. Es hat sich nun gezeigt, daß die Formel stets viel zu große Werte für H_c liefert. Der Sprung erfolgt also immer, bevor noch der Energieberg bei b erreicht ist. Die Gleichung bedeutet einen — praktisch nie erreichbaren — Höchstwert der Koerzitivkraft. Dagegen ist die qualitative Aussage, daß H_c mit σ_i, d. h. mit dem Verformungsgrad bzw. mit der mechanischen Härte parallel geht, in gewissem Umfange zutreffend.

In viel stärkerem Maße versagt offenbar die Drehvorstellung bei der Erklärung der Koerzitivkraft bei hochpermeablen, weichen Materialien. Wir bemerkten bereits bei der Diskussion der Einkristallkurven, daß eine leichte Richtung fast hemmungslos in eine andere leichte übergeht; die Koerzitivkraft ist hier also sogar größenordnungsmäßig kleiner als diejenige Feldstärke, welche erforderlich wäre, um den J_s-Vektor gegen die Kristallenergie herumzudrehen.

Die irreversible Umklappung hat man sich offenbar so vorzustellen, daß an irgendeiner Stelle, entweder im Inneren oder am Rande des umzuklappenden Bereiches, ein richtig gelegener „Keim" entsteht, welcher nunmehr durch den ganzen Bezirk hindurchwächst. Eine derartige „Keimtheorie" der Koerzitivkraft wurde sowohl von Langmuir (14) wie auch von Bloch (13) vorgeschlagen. Jedoch ist es der Theorie bisher noch nicht gelungen, über qualitative Vorstellungen hinaus zu quantitativ prüfbaren Folgerungen vorzudringen. Man kann bisher auch nicht allgemein sagen, ob die Bildung der Keime oder ihr Wachstum durch das entgegengesetzt orientierte Material hindurch derjenige Vorgang ist, welcher die Größe von H_c bestimmt.

Aus dem experimentellen Material über den Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft und inneren Spannungen ergibt sich, daß bei gleichem σ_i die räumliche Ausdehnung der als homogen verspannt anzusehenden Bezirke eine besondere Rolle spielen muß. Wenn wir als „Wellenlänge" der inneren Spannungen die durchschnittliche lineare Ausdehnung einer praktisch homogenen Verspannung bezeichnen, so kann man hinsichtlich ihres Einflusses auf magnetische Eigenschaften eine gewisse mittlere Größenordnung der Wellenlänge angeben, bei welcher die Verzerrung in besonders hohem Grade für die Koerzitivkraft entscheidend ist. Man kann diese Länge zu etwa 100 bis 1000 Atomabstände angeben; sie ist theoretisch vielleicht zu deuten als diejenige Entfernung, in welcher Austauschkräfte und magnetische Dipolkräfte etwa von gleicher Größenordnung werden. Bei unregelmäßigen Verzerrungen in dieser Größenordnung der Wellenlänge scheint die Keimbildung und Ausbreitung in besonders hohem

Maße erschwert zu sein. Offenbar liegt bei dieser Größe so etwa wie eine „natürliche" Ausdehnung der Weißschen Bezirke. Wie insbesondere aus Untersuchungen von Kussmann hervorgeht, sind Störungen von wesentlich kürzerer Wellenlänge (wie sie etwa durch sehr fein disperse Ausscheidungen erzeugt werden können) magnetisch nicht mehr wirksam, obwohl sie in der mechanischen Härte sehr entscheidend zum Ausdruck kommen. Dieser Befund wird verständlich, wenn man sich vorstellt, daß die Bezirke homogener Magnetisierung wesentlich größer sind als die Wellenlänge der Störungen, so daß durch diese keine Vorzugsrichtungen mehr geschaffen werden können.

Wenn andererseits die Wellenlänge der Verspannung jene mittlere Größenordnung wesentlich übersteigt, so nähert sich ein solcherweise verspannter Bezirk eines Kristalles in seinem Verhalten wieder einem Kristall mit entsprechend abgeänderter Gitterkonstanten. Ein homogen verzerrter Einkristall läßt sich stets auffassen als ein unverzerrter Einkristall einer abweichenden — im allgemeinen niederen — Symmetrieklasse. In großen, homogen verspannten Bereichen besteht offenbar für die Bildung und Ausdehnung von entgegengesetzt orientierten Keimen nur eine äußerst geringe Hemmung, so daß aus diesem Grunde Verspannungen von großer Wellenlänge auch nur zu kleinen Werten von H_c Veranlassung geben können.

Dieser Tatbestand wird besonders illustriert durch das Ergebnis von Sixtus und Tonks (14), nach welchem unregelmäßige (Bearbeitungs-) Spannungen stets zu einer Erhöhung von H_c führen, während eine überlagerte Zugspannung eine Homogenisierung der Spannungsverteilung und damit eine Erniedrigung der Koerzitivkraft zur Folge hat.

Literaturverzeichnis.

1) Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925.
2) Honda u. Kaya, Sc. Rep. Toh. **17**, 111, 1928.
3) Kaya, ebenda, S. 639 u. 1157.
4) Lichtenberger, Ann. d. Phys. **15**, 45, 1932.
5) Mahajani, Phil. Trans. London (A) **228**, 63, 1929.
6) Akulov, Zeitschr. f. Phys. **57**, 249, 1930.
7) Bloch-Gentile, Zeitschr. f. Phys. **70**, 395, 1931.
8) Becker-Kersten, Zeitschr. f. Phys. **64**, 660, 1930.
9) F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.
10) Akulov, Zeitschr. f. Phys. **66**, 533, 1930.
11) Kersten, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 665, 1931.
12) Giebe u. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **11**, 905, 1931.
13) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **74**, 333, 1932.
14) Sixtus u. Tonks, Physic. Rev. **37**, 930, 1931.
15) Kussmann, Nauheimer Vortrag.
16) R. Gans, Nauheimer Vortrag. Phys. Zeitschr. **33**, 924, 1932.

Franz Preisach (Berlin-Siemensstadt), Permeabilität und Hysterese bei Magnetisierung in der energetischen Vorzugsrichtung[1]).
(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske AG. zu Siemensstadt.)

I. Die experimentellen Voraussetzungen für die Magnetisierung in der Vorzugsrichtung. Bisherige Untersuchungen.

Der zur Sättigung ferromagnetischer Stoffe notwendige Energieaufwand wird in der theoretischen Behandlung auf die energetische Anisotropie der Materialien zurückgeführt[2]). Dieser räumlichen Energieanisotropie entsprechen Bindekräfte, welche die spontane Magnetisierung der einzelnen Bezirke des Stoffes in ganz bestimmten Raumrichtungen festhalten („energetische Vorzugsrichtungen" oder „Richtungen leichter Magnetisierbarkeit"). Diese Bindekräfte im Material haben ihren Ursprung 1. in der Anisotropie der einzelnen Kristallite, 2. in der Existenz innerer Verzerrungen („Eigenspannungen") in Verbindung mit der Magnetostriktion. Nach ihrer Größe und ihrer Verteilung richtet sich der Verlauf der Magnetisierungskurve. Mit Hilfe von Überlegungen, bei denen nur die Tatsache einer Richtungsabhängigkeit der Energie benützt wird, ist es möglich, quantitative Gesetze über die reversible Magnetisierungsarbeit und — unter bestimmten Voraussetzungen — über reversible Permeabilitäten abzuleiten. Bei solchen Überlegungen macht man notwendigerweise die Annahme, daß im Material auch Richtungen schwerer Magnetisierbarkeit in der Richtung der angelegten Feldstärke vorkommen. Über Hysteresiseigenschaften kann aber solange nichts vorausgesagt werden, als keine genauen Vorstellungen vorliegen über den Mechanismus des Überganges der Magnetisierung von einer Vorzugsrichtung in die andere.

Es interessiert also besonders, jenen Grenzfall experimentell näher kennenzulernen, bei welchem eine einzige Richtung kleinster Energie existiert und die äußere Feldstärke in dieser „energetischen Vorzugsrichtung" angelegt wird. In diesem Grenzfall versagt die obige Vorstellung zur Festlegung des Wertes der reversiblen Magnetisierungsarbeit, da — in Abwesenheit des Außenfeldes — kein Energieunterschied zwischen der Anfangs- und der Endlage des

1) Vorgetragen am 20. September 1932 in der Reihe der zusammenfassenden Vorträge zum I. Hauptthema des 8. Deutschen Physiker- und Mathematikertages in Bad Nauheim.

2) Bezüglich der theoretischen Grundlagen verweisen wir auf den Vortrag von R. Becker: „Elastische Spannungen und Magnetisierung". S. 905 d. Zeitschr.

Magnetisierungsvektors existiert. Die Ursache einer Hysterese muß in der Hemmung gesucht werden, welche zum Umkippen der Magnetisierung um 180° überwunden werden muß.

Es gibt zwei Möglichkeiten, diesen Grenzfall experimentell zu verwirklichen. Diese sind: 1. Man benutzt einen nicht kubischen Einkristall, der eine Hauptachse leichter Magnetisierbarkeit besitzt; bisher ist allein beim Kobalteinkristall diese Eigenschaft nachgewiesen worden. 2. Man benutzt einen Polykristall unter homogener elastischer Spannung, dessen Einzelkristallite eine von der kristallographischen Orientierung unabhängige Sättigungsmagnetostriktion aufweisen. (Bei positiver Magnetostriktion ist Zugspannung, bei negativer Druckspannung erforderlich.)

Messungen an Kobalteinkristallen sind von Kaya, Honda und Masumoto[1]) ausgeführt worden. Es wurde bei Zimmertemperatur eine außerordentlich starke Bevorzugung der hexagonalen Hauptachse festgestellt, die Verfasser teilen jedoch leider nichts über Hysteresiseigenschaften der in der [1000]-Richtung gewonnenen Stäbe mit. Es dürfte allgemein mit einer gewissen Schwierigkeit verknüpft sein, aus Einkristalluntersuchungen feinere Schlüsse auf den Mechanismus der Ummagnetisierung zu ziehen, 1. weil die Einkristalle meist nur in ungünstigem Formverhältnis (zu kurze Stäbe) zu gewinnen sind, 2. weil eine einfach definierte Variation des Materialzustandes (etwa Beeinflussung der Gitterbeschaffenheit) weitere Komplikationen für die Züchtung der Einkristalle bedeutet.

Gegenüber den Einkristallmessungen haben Untersuchungen an gespannten Polykristallen den Vorzug, daß man 1. beliebig lange Drähte herstellen, 2. durch Variation der Größe der Zugbeanspruchung die wirksame Richtkraft beliebig stark gegenüber den inneren Bindekräften hervortreten lassen kann.

Durch Anwendung starker Zugspannungen bei dünngezogenen ungeglühten Drähten von Eisen mit 8 Proz. *Ni* hatte Verfasser[2]) gezeigt, daß rechteckartige Hysteresisschleifen zustande kommen können, bei welchen die Ummagnetisierung praktisch in einem einzigen großen Barkhausensprung erfolgt. Man kann dies zwanglos mit Hilfe der Vorstellung deuten, daß die Drahtachse mit der Vorzugsrichtung[3]) zusammenfällt. Es muß offenbar angenommen werden, daß jede reversible Veränderung des in der Vorzugsrichtung liegenden und mit dem Pfeilsinn der vorausgegangenen Magnetisierung übereinstimmenden Magnetisierungsvektors ausgeschlossen ist und daß der ganze Magnetisierungsvorgang darin besteht, daß der Vektor bei einer definierten Gegenfeldstärke plötzlich irreversibel umkippt.

Die große Breite der Rechteckschleife und die Abwesenheit einer reversiblen Permeabilität im Gegensatz zu dem Verlauf der Einkristallkurven ließen zunächst von experimenteller Seite aus die theoretisch erwartete Analogie zwischen Einkristallen und gespannten Polykristallen als wenig begründet erscheinen, um so mehr, als große Barkhausensprünge bei Einkristallen überhaupt noch nicht beobachtet worden sind.

Heisenberg[1]) vertrat zuerst nachdrücklich die Anschauung, daß die Hysterese keinesfalls durch einen homogenen Spannungszustand verursacht sein kann, sondern in der Existenz feinverteilter Gitterverzerrungen begründet ist. Es ist also naheliegend, die Ursache für die große Rechteckbreite bei den Spannungsversuchen in dem metallurgischen Zustand des benutzten Drahtes zu suchen. Eine nähere experimentelle Begründung dieser Annahme ergeben die Versuche von Sixtus und Tonks[2]). Die Autoren gingen von der Problemstellung aus, den zeitlichen Verlauf der großen Barkhausensprünge bei dem vom Verfasser beschriebenen Zugversuch zu klären. Sie konnten durch eine in Fig. 1 skizzierte Anordnung nachweisen, daß der kurzzeitige Barkhausensprung von einem Ummagnetisierungsvorgang herrührt, der sich mit definierter Geschwindigkeit längs des Drahtes fortpflanzt. Durch lokale Erhöhung der durch die lange Feldspule erzeugten magnetisierenden Feldstärke mittels einer Zusatzspule 3 kann der Ummagnetisierungssprung längs des Drahtes eingeleitet werden schon bei Feldstärken, die kleiner sind als die „Startfeldstärke", d. h. die Feldstärke, bei welcher der Barkhausensprung bei der gewöhnlichen Anordnung im homogenen Feld einsetzt. Während sich also

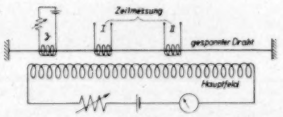

Fig. 1. Anordnung zur Beobachtung fortschreitender Barkhausenwellen nach Sixtus und Tonks.

1) S. Kaya, Sc. Rep. Tokohu Univ. **17**, 1157, 1928; K. Honda u. H. Masumoto, Sc. Rep. Tokohu Univ. **20**, 323, 1931.
2) F. Preisach, Ann. d. Phys. (V) **3**, 757, 1929.
3) Vgl. R. Becker, l. c.

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **69**, 297, 1931. Hier werden auch die Grundlagen der Theorie Akulovs (Zeitschr. f. Phys. **64**, 817, 1930) kritisiert, der im Gegenteil die Ursache der Hysterese auf die Existenz homogener elastischer Spannungen zurückzuführen sucht.
2) K. Sixtus u. L. Tonks, Physic. Rev. **37**, 930, 1931.

im homogenen Feld die Barkhausenwelle von einem zufälligen „Keim" aus ausbreitet, wird durch das Zusatzfeld ein definierter Keim für die Ummagnetisierung geschaffen. Die Verfasser stellen die Zeitdifferenz fest, die zwischen dem Einsetzen des Induktionsstoßes in den Suchspulen *I* und *II* verstreicht, dadurch können sie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der in 3 angeregten magnetischen Wanderwelle bestimmen. Durch (oszillographische) Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Flußänderung $\frac{d\Phi}{dt}$ an einer Stelle des Drahtes kann die Form der Front einer stationären Welle festgestellt werden. Es ergab sich eine langgezogene Wellenfront (bei

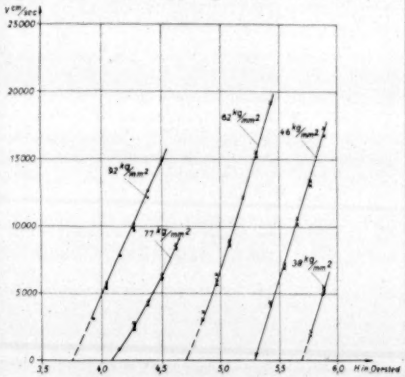

Fig. 2. Geschwindigkeitsfeldstärkenkurven nach Sixtus und Tonks. Beobachtet bei Zugspannung an Drähten von 0,38 mm Durchmesser, Legierung mit 15 Proz. *Ni*, 85 Proz. *Fe*.

einem Beispiel ist die Front etwa das 2000fache des Drahtdurchmessers), welche – wenigstens qualitativ – zwanglos durch die Wirbelstromverzögerung der inneren Schichten gedeutet werden konnte. Als wesentliches Resultat ihrer Beobachtung geben Sixtus und Tonks die Kurven der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v an in Abhängigkeit von dem eingeschalteten homogenen Feld H. Ein typisches Beispiel aus ihren Versuchsreihen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Neben der bisher bekannten Startfeldstärke ergeben sich zwei weitere kennzeichnenden Größen der Rechteckschleife, 1. die Anfangsneigung der $v = f(H)$-Kurven, welche wenig mit dem Material und Drahtdurchmesser variiert, und 2. die kritische Feldstärke H_0, welche als Abszissenabschnitt der extrapolierten $v = f(H)$-Kurve definiert wird.

Der Begriff der kritischen Feldstärke ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Ummagnetisierung in der energetischen Vorzugsrichtung. Sie gibt an, welcher Energieaufwand notwendig ist, um eine vorgegebene Trennwand zweier entgegengesetzt magnetisierter Gebiete unendlich langsam durch das Material zu verschieben, sie gibt somit die minimale Energievergeudung an, mit welcher die Ummagnetisierung eines Materials mit großem Barkhausensprung durchzuführen ist. Die kritische Feldstärke nahm bei den Versuchen von Sixtus und Tonks mit steigender Zugspannung immer ab (vgl. Fig. 2), dagegen mit zunehmendem Ziehgrad, also mit zunehmender Verformung des verwendeten Drahtes, zu. Dieser Befund bekräftigt die Ansicht, daß die scheinbare Verschiedenheit im Charakter der Schleifen bei einkristallinisch und bei elastisch geordnetem Zustand nur in den zusätzlichen inneren Störungen (inneren Spannungen) des bei den Spannungsversuchen verwandten Materials zu suchen ist.

Die Versuche von Sixtus und Tonks geben gleichzeitig ein schönes Modell für die Beschreibung der Ummagnetisierung in der Vorzugsrichtung: das Modell der Verschiebung einer Trennwand zwischen zwei entgegengesetzt magnetisierten Gebieten. Ein Prozeß, welcher bei dem beschriebenen Versuch rein irreversibel abläuft und etwa als Bewegung gegen eine reibende Hemmkraft zu denken ist. Dies wäre ein Modell für einen irreversiblen „Inversionsprozeß" oder „Schrumpfprozeß", wie ihn Akulov[1]) bei der Diskussion der Einkristallmagnetisierungsphasen definiert: der resultierende Magnetisierungsvektor der Probe dreht sich nicht, sondern schrumpft während des Vorganges zu Null zusammen, um sich dann mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder auszudehnen.

II. Neue Versuche an Permalloydrähten.

Zum weiteren Studium des geschilderten Inversionsprozesses schien es wichtig zu sein, das zu untersuchende Material günstig zu wählen, um den theoretisch geforderten Grenzfall des Zusammenfallens der energetischen Vorzugsrichtung mit der Magnetisierungsrichtung möglichst sauber annähern zu können. Außer einer möglichst richtungsunabhängigen positiven Magnetostriktion sind zu fordern: 1. kleine Eigenspannungen, 2. kleiner Wert der Kristallorientierungsenergie, 3. hohe Streckgrenze, um die Richtkraft der äußeren Zugspannung gegenüber den inneren Richtkräften möglichst groß machen zu können.

Es ist bekannt, daß Eisen und *Fe-Ni*-Legierungen aus dem α-Gebiet (0–30 Proz. *Ni*) bei

1) N. S. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **67**, 794, 1931.

der gewöhnlichen technischen Herstellung relativ niedrige Anfangspermeabilität und große Koerzitivkraft besitzen, also vermutlich schwer frei von Eigenspannungen zu bekommen sind. Eisennickellegierungen mit über 40 Proz. *Ni* sind dagegen bedeutend leichter magnetisierbar, sie haben etwa zehnmal kleinere Eigenspannung als Eisen[1]). Da es außerdem bekannt ist[2]), daß die *Fe-Ni*-Legierungen mit bis 81 Proz. *Ni* positive Magnetostriktion aufweisen, war es gegeben, die Zugspannungsversuche in diesem Legierungsgebiet fortzusetzen. Im folgenden wird ausschließlich über Messungen an der Permalloylegierung mit $78^1/_2$ Proz. *Ni* $21^1/_2$ Proz. *Fe* berichtet. Diese wurde gewählt, weil sie nach den bekannten Untersuchungen von Elmen bei geeigneter Wärmebehandlung die höchste Anfangspermeabilität unter allen *Fe-Ni*-Legierungen aufweist[3]).

Die angestellten Untersuchungen bestätigten die Erwartung, daß bei „gutem" durch geeignete Glühbehandlung erreichten Materialzustand (wenig inneren Verzerrungen) die großen Barkhausensprünge schon bei außerordentlich kleinen Feldern auftreten können. Bei den für die Zugspannungsversuche bisher hauptsächlich verwandten Legierungen aus dem α-Gebiet konnten durch Glühbehandlung ähnliche Werte nur deswegen nicht erzielt werden, weil 1. das Material bei der gewöhnlichen Herstellung schon an und für sich eine höhere Koerzitivkraft hat und weil 2. infolge des hohen Wertes der Eigenspannungen und der Kristallenergie eine vergleichbare ordnende Wirkung nur bei derartig großer äußerer Spannung zu erzielen ist, daß hierbei die Streckgrenze des geglühten Materials überschritten werden muß.

Es wird im folgenden über drei Glühbehandlungen berichtet, 1. „schwache Glühung" bei 700° in Wasserstoffatmosphäre eine Stunde lang mit langsamer Abkühlung im Ofen, 2. „Kurzglühung" 5 Minuten bei 800° durch Stromdurchgang in einem Vakuumrohr mit schneller Abkühlung, 3. „Permalloybehandlung", die sich zur Erzielung hochpermeabler Eigenschaften bewährt hat (Glühung bei 900° in Wasserstoffatmosphäre eine Stunde lang, Abschreckung von 600° in Luft).

Die Meßanordnung entspricht im Prinzip der von Sixtus und Tonks (Fig. 1). Die kritische Feldstärke wurde meist durch Extrapolation von Geschwindigkeitsmessungen bestimmt (oszillographische Registrierung der verstärkten Induktionsstöße in Spule *I* und *II*[1])), oft genügte es aber auch, die Grenzfeldstärke zu bestimmen, bei der sich eine durch die Spule 3 angeregte Welle gerade noch durch den ganzen Draht fortpflanzt.

Wichtig war eine Maßregel zur Vermeidung eines Einflusses, der die Startfeldstärke H_s fälschen und bei großem Verhältnis $\frac{H_s}{H_0}$ (wie es z. B. durch die „Kurzglühung" erreicht wurde, bis zu $\frac{H_s}{H_0} = 27$) eine große Rolle spielen kann. Es ist der störende Einfluß der Drahtenden gemeint, welcher sich bei diesen Versuchen in grundsätzlich anderer Weise als bei gewöhnlichen magnetischen Stabmessungen auswirkt. Sixtus und Tonks wiesen schon darauf hin, daß sich die Einspannstelle aus Gründen der mechanischen Homogenität außerhalb der Magnetisierungsspule befinden muß, da sonst von dieser Stelle aus vorzeitiges „Starten" erfolgen

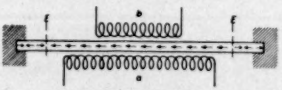

Fig. 3. Anordnung zur Vermeidung des störenden Einflusses der Drahtenden.

kann, indem die Einspannstelle als „mechanischer Keim" wirkt. Nun zeigte es sich aber, daß auch bei noch so langen Drähten (bei welchen der Entmagnetisierungsfaktor sonst vernachlässigbar ist) der Sprung bei homogenem Feld innerhalb der Feldspule an einem der Spulenenden startete. Gleichzeitig nahm auch der Wert des Magnetisierungsstromes, bei welchem der „Start" erfolgte, beträchtlich zu, wenn man die vorangehende negative Stromaussteuerung — trotz vollkommen erreichter Sättigung — noch weiter erhöht hatte. Es ließ sich die Erscheinung leicht in folgender Weise erklären: Bei Magnetisierung nach links (Fig. 3) wird ein Bereich des aus der Spule hervorragenden Drahtes noch bis zur Stelle *E* gesättigt; die Entfernung dieser Stelle vom Spulenende ist um so größer, je größer der maximal erreichte Magnetisierungsstrom war. Wird nun der Strom umgepolt, so kann eine Barkhausenwelle dadurch ausgelöst werden, daß der Strom an der Stelle *E* eine Feldstärke erzeugt, die höher ist als die kritische

1) M. Kersten, Zeitschr. f. techn. Phys. **12**, 668, 1931.

2) A. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **50**, 475, 1928.

3) Die inzwischen von F. Lichtenberger (Ann. d. Phys. **15**, 45, 1932) ausgeführten Magnetostriktionsmessungen an *Fe-Ni*-Einkristallen bestätigten die Vermutung, daß die Legierung mit $78^1/_2$ Proz. *Ni* durchweg positive, wenn auch mit der Kristallorientierung merklich schwankende Sättigungsmagnetostriktion aufweist.

1) Eine Veröffentlichung des Verfassers über die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit folgt an anderer Stelle; hier beschränken wir uns auf die Diskussion der statischen Größen.

Feldstärke, da offenbar diese Stelle ähnlich wirkt wie ein künstlicher, durch eine Zusatzspule erzeugter Keim. Bei großem Wert $\frac{H_s}{H_0}$ muß also die Stelle E stark hinausgeschoben werden, damit bei dem Magnetisierungsstrom, welcher die wahre Startfeldstärke in der Spule erzeugt, bei E die kritische Feldstärke noch nicht erreicht ist; sonst wird ein zu kleiner Wert für H_s vorgetäuscht. Natürlich muß der Draht um einen ausreichenden Betrag länger sein als die Magnetisierungsspule. Praktisch wurde das Hinausschieben der Enden der homogenen Magnetisierung dadurch erreicht, daß zwei verschieden lange konzentrische Wicklungen a und b benutzt wurden. In der längeren Spule a wurde erst negativ gesättigt, dann beim Umpolen der Feld-

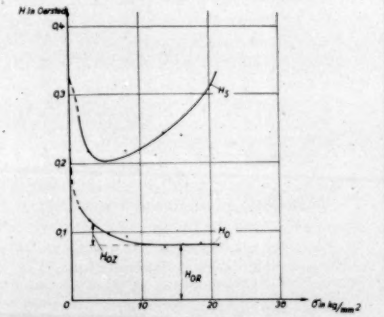

Fig. 4. Kritische Feldstärke und Startfeldstärke bei Zugspannung. Permalloy bei 700° C geglüht.

stärke die kurze Wicklung b benutzt. Dadurch war es automatisch gewährleistet, daß der Ummagnetisierungsvorgang durch eine spontane „Sprengung" des Magnetismus in einem homogen gesättigten Gebiet eingeleitet wurde und keine banalen Keime zur Wirksamkeit kamen.

Zur ballistischen Bestimmung der Magnetisierungsschleifen war zwischen I und II eine Suchspule hoher Windungszahl untergebracht. Die Drahtstärke der untersuchten Proben war 0,22 mm, die Länge 110 cm mit Ausnahme der Probe B der „Permalloybehandlung", welche 1 mm Drahtstärke und 50 cm Länge besaß (siehe Abschnitt III).

Ein gemeinsamer Zug im Verhalten sämtlicher untersuchten Proben verschiedenster Vorbehandlung erscheint in dem qualitativen Verlauf der kritischen Feldstärke in Abhängigkeit von der elastischen Zugspannung (Fig. 4, 5, 6, H_0-Kurven). Nach einem Gebiet starker Abnahme nähert sich die kritische Feldstärke einem Wert, der durch weitere Steigerung der äußeren Spannung nicht mehr beeinflußt wird. Das gilt auch vermutlich für ungeglühte Proben; bei ihnen befindet man sich jedoch ausschließlich im abfallenden Teil der natürlich höher gelegenen $H_0 = f(\sigma)$-Kurven (so bei allen bisher veröffentlichten Messungen von Sixtus und Tonks), da

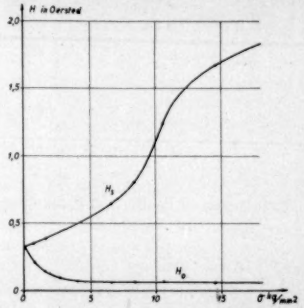

Fig. 5. Kritische Feldstärke und Startfeldstärke bei Zugspannung. Permalloy bei 800° C kurzgeglüht.

sich der asymptotische Restwert infolge der endlichen Zugfestigkeit nicht erreichen läßt. Dieser Sachverhalt läßt sich leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß ein gewisser Wert der Zugspannung überhaupt erst erreicht werden muß, ehe die Vorzugsrichtung tatsächlich überall in die von der äußeren Spannung σ vorgeschriebene Richtung fällt. Unterhalb dieses kritischen Wertes

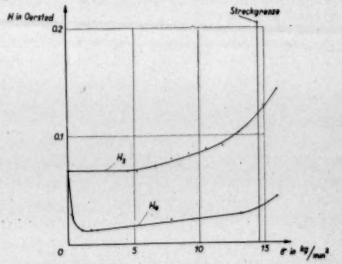

Fig. 6. Kritische Feldstärke und Startfeldstärke bei Zugspannung. Permalloy bei 900° C geglüht, schnell abgekühlt (sog. Permalloybehandlung).

von σ (der nach Fig. 4, 5, 6 etwa bei dem einbis dreifachen Wert der mittleren Eigenspannung σ_i liegt, die sich aus der Beckerschen Formel für diese Anfangspermeabilität berechnet) herrscht ein örtlicher Wechsel der Vorzugsrichtung nach Maßgabe der Eigenspannungen und Kristallrichtkräfte.

Es läßt sich nun (siehe Fig. 4) die kritische Feldstärke zwanglos in zwei Teilbeträge zerlegen,

1. in die Restfeldstärke H_{0R}, welche auch noch bei homogener Vorzugsrichtung vorhanden ist, 2. in die Zusatzfeldstärke H_{0Z}, welche offenbar weiteren Hemmungen zuzuschreiben ist, die bei ungenügender Zugspannung entstehen, wenn Richtungen schwerer Magnetisierbarkeit in der Drahtachse vorkommen, d. h. wenn die Bedingung $\sigma \gg \sigma_i$ nicht erfüllt ist.

Es erscheint wahrscheinlich, daß die Größe der Restfeldstärke einem Prozeß zugeschrieben werden muß, den Bloch[1]) gerade für den Fall theoretisch voraussagt, den wir hier als erfüllt betrachten, nämlich für den Fall, daß die Vorzugsrichtung in der Richtung der äußeren Feldstärke einheitlich ausgebildet ist. Demnach wäre H_{0R} durch eine örtliche Schwankung der Gitterkonstanten bedingt, welche eine örtliche Abhängigkeit der Oberflächenenergie der Trennwand der Barkhausenwelle zur Folge hat. Diese Oberflächenenergie, die die Welle aufwenden muß, um Stellen einer lokalen Stauchung zu durchschreiten, muß durch Einschalten des Feldes H_{0R} gedeckt werden. Bloch beschreibt noch einen zweiten Mechanismus als Ursache für die Koerzitivkraft, dieser muß vermutlich zur Deutung der zweiten Komponente H_{0Z} herangezogen werden. Um bei der Ummagnetisierung eine Trennwand in einem Gebiete zu verschieben, wo die Vorzugsrichtung — z. B. infolge eines Gradienten der elastischen Verzerrung — nicht mehr mit der Drahtachse übereinstimmt, muß lokal eine Volumenarbeit nach Maßgabe der Verspannungsenergie geleistet werden. Zur Deckung des Arbeitsaufwandes dient die Feldstärke H_{0Z}.

Zur Veranschaulichung dieser Auffassung ist in Fig. 7 ein Schema gegeben, an Hand dessen die Spannungsabhängigkeit nicht nur der kritischen Feldstärke, sondern aller anderen Größen: der Remanenz, der Anfangspermeabilität und der Startfeldstärke für die Glühproben 1 und 2 erklärt werden soll[2]). Es ist eine sinusförmige Spannungsverteilung angenommen; außerdem ist vorausgesetzt, daß die kristallinen Richtkräfte der kubischen Einzelkristalle groß gegen die Richtkräfte der Eigenspannungen seien. (Dementsprechend fällt die Vorzugsrichtung immer in eine der kristallographisch bevorzugten Achsen, die lokale Verzerrung bedingt die Auswahl zwischen den erlaubten Richtungen.) Zur Vereinfachung der Zeichnung ist willkürlich angenommen, die Richtung leichter Magnetisierbarkeit sei die Würfelkante; außerdem wird nur der ebene Schnitt eines Kristalls betrachtet, dessen Würfelkante parallel zur Drahtachse orientiert ist. Diese willkürlichen Annahmen dienen aber nur zur Vereinfachung des schematischen Modells und schränken kaum die Gültigkeit der darangeknüpften qualitativen Überlegungen ein.

Fig. 7a zeigt, wie durch den periodischen Wechsel von Zug und Druckspannungen die betrachtete Fläche in Felder aufgeteilt wird, in welchen die Richtung der spontanen Magnetisierung zwischen Längs- und Querrichtung wechselt (die ursprünglich kubischen Bezirke werden dabei so

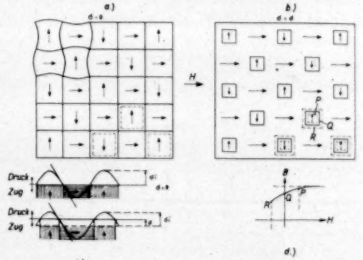

Fig. 7. Schema der Verteilung der spontan magnetisierten Bezirke: *a*) ohne äußere Spannung; *b*) bei überlagerter Zugspannung; *c*) Einfluß der Spannungsüberlagerung auf die Art des Überganges von Längs- zu Querbezirken; *d*) Magnetisierungskurve zu *b*).

verzerrt, wie es in der linken oberen Ecke übertrieben angedeutet ist). Es ist in Fig. 7a der Fall fehlender äußerer Spannung skizziert, bei dem nach Ausschaltung einer nach rechts gerichteten Feldstärke ein remanenter Zustand herrscht. Lagert man eine Zugspannung über (Fig. 7b), so schrumpfen die Druckbezirke zusammen, bis schließlich die in die längsmagnetisierte Grundsubstanz eingestreuten Querbezirke vollkommen verschwinden. Dies ist der Grenzfall, wo $H_0 = H_{0R}$, die Remanenz gleich der Sättigung ist und wo die reversible Suszeptibilität verschwindet. Vermindert man den äußeren Zug, so nehmen die Querbezirke zu, die Remanenz ab, und für die kritische Feldstärke muß die Rolle der endlich ausgedehnten Querbezirke diskutiert werden. Sicherlich genügt zur Verschiebung einer vorgegebenen Wand nach links gerichteter Magnetisierung die Feldstärke H_{0R} nicht mehr, falls die Störbezirke groß genug sind, um den Charakter einer genügend einheitlich zusammenhängenden Grundsubstanz zu stören. Sobald durch die Abnahme der Zugspannung die

1) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **74**, 333, 1932.

2) Diese Darstellung ist von R. Becker für die Erklärung der Anfangspermeabilität durch den „Wandverschiebungsmechanismus" gegeben worden. Vgl. seinen Vortrag „Elastische Spannungen und Magnetisierung". Herrn Professor Becker danke ich auch hier für manche wertvollen Diskussionen beim Zustandekommen der unten folgenden Beschreibung.

Kanäle zwischen den Querbezirken zu eng sind oder stellenweise Wälle der Quermagnetisierung entstehen, muß eine zusätzliche Energie aufgebracht werden, um diese Störungsstellen zu entfernen, d. h. durch stellenweise Magnetisierung um 90° die „Kanäle" genügend zu erweitern bzw. die „Wälle" abzutragen. Der Wert H_{0Z} (der nach den Fig. 4–6 bei Abwesenheit der Zugspannung den größten Teil der Koerzitivkraft ausmacht) mißt also die Energie, die nötig ist, um einen so großen Volumenanteil der Querbezirke längs zu magnetisieren, daß dieser gerade dazu ausreicht, den longitudinal orientierten Bezirken den magnetischen Kontakt zu verleihen. Der Mechanismus dieser Ummagnetisierung um 90° mit Arbeitsleistung gegen die Verspannungsenergie wäre dann mit Anlehnung an Bloch durch ein geeignetes Ausweichen der Wände der Querbezirke als Folge der Fortbewegung der künstlich vorgegebenen Trennwand zu beschreiben.

In dem Spannungsbereich, in welchem die kritische Feldstärke von H_{0R} auf den Wert H_c des ungespannten Materials allmählich ansteigt, muß demnach die Remanenz von 100 Proz. auf etwa 50 Proz. fallen. Fig. 8 und 9 zeigen, daß dies sowohl bei der Glühung bei 700°, wie bei der Kurzglühung gut erfüllt ist.

Das Schema der Fig. 7 gibt auch gleichzeitig das richtige Bild von dem Verlauf der reversiblen Permeabilität bei der Remanenz. Entsprechend der von R. Becker eingeführten Vorstellung, wonach die Trennwände zwischen Gebieten verschiedener energetischer Vorzugsrichtung elastisch-reversibel verschiebbar sind, entsteht eine reversible Permeabilität bei Zugspannung dadurch, daß die Querbezirke bei Anlegen einer Feldstärke ihre Größe verändern. Bei Magnetisierung in Richtung der Remanenz müssen die Störbezirke abnehmen, bei Gegenmagnetisierung dagegen zunehmen. Je kleiner die Zugspannung ist, um so größer ist die Angriffsfläche der beweglichen Wände, um so größer muß also die reversible Permeabilität erscheinen, deren Existenz ja allein einer Unvollkommenheit der Vorzugsrichtung zu verdanken ist. Der naturgemäß entgegengesetzt erwartete Gang der reversiblen Permeabilität mit der Remanenz in Abhängigkeit von der Zugspannung ist durch Fig. 8 und 9 gut bestätigt.

Es läßt sich demnach die Hysteresisschleife bei einer kleinen überlagerten Zugspannung in unserem Bilde folgendermaßen beschreiben: Bei Verminderung des sättigenden Feldes bis 0 dehnt sich das Gebiet der Quermagnetisierung in den Druckspannungsbezirken allmählich aus (vgl. Fig. 7b und 7d, Ausdehnung P—Q). Steigt das Gegenfeld bis zu dem Wert $H = H_0$, so setzt sich die Ausdehnung der Querbezirke bis über die Druckgebiete hinaus fort. Bei $H = H_0$ (Punkt R)

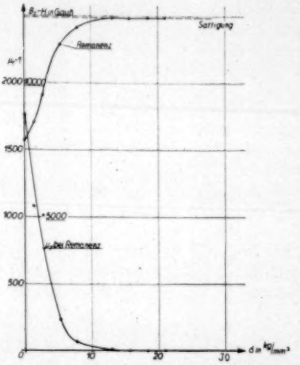

Fig. 8. Remanenz und reversible Permeabilität (für $B = Br$) bei Zugspannung. Permalloy bei 700° C geglüht.

kann nunmehr (bei künstlich vorgegebener Trennwand) der Prozeß der irreversiblen Inversion um 180° eintreten: die einmal angeregte Welle der „Linksmagnetisierung" überflutet den größten Teil der Longitudinalbezirke. Nach Beendigung dieses Vorganges sind die Querbezirke wieder auf einen kleineren Wert reduziert (Punkt P in Fig. 7b und 7d). Der Umstand, daß erfahrungsgemäß die Koerzitivkraft „relativ klein" ist (d. h. das Verhältnis Maximalpermeabilität zu Anfangspermeabilität gewöhnlich viel größer als 1 ist), spricht dafür, daß beim Fortschreiten der Trennwand nur ein kleiner Bruchteil der Querbezirke ummagnetisiert zu werden braucht, um die Bahn für die Wandverschiebung im Longitudinalbereich frei zu machen.

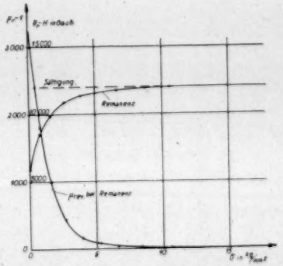

Fig. 9. Remanenz und reversible Permeabilität (für $B = Br$) bei Zugspannung. Permalloy bei 800° C kurzgeglüht.

In den Fig. 4, 5 und 6 ist außer H_0 noch die Startfeldstärke H_S aufgetragen. Diese steigt – abweichend von den Messungen von Sixtus und Tonks – bei hoher äußerer Zugspannung wieder an, vermutlich deswegen, weil in unserem Falle der Wert der Eigenspannungen kräftig überschritten werden kann. Zum Verständnis der Existenz der Startfeldstärke müssen wir uns des Begriffs der spontanen Ummagnetisierungskeime bedienen. Infolge der endlichen Temperatur und der magnetischen Wechselwirkungskräfte ist nach Bloch – bei einem Kristall mit homogener Vorzugsrichtung – eine thermische Tendenz zur Entstehung endlicher Gebiete vorhanden, in welchen die Elementarmagnete dem pauschalen Magnetisierungsvektor entgegengesetzt orientiert sind. Der Ausbildung und dem Wachstum dieser Keime

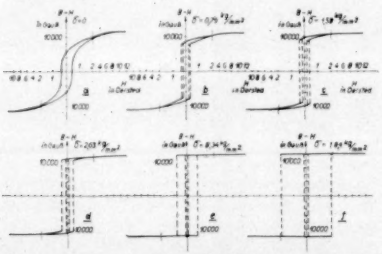

Fig. 10. Hysteresisschleifen bei Zugspannung (Permalloy bei 800° C kurzgeglüht). Sowohl die kritische wie die Startfeldstärke sind gestrichelt angedeutet.

dürften die Gitterstörungen hemmend entgegenwirken. Demnach wäre die Startfeldstärke ein Maß für die Oberflächenenergie, die einem Keim zugeführt werden muß, wenn er als genügend ausgedehnte Sixtus-Tonks-Wand die Ummagnetisierungswelle einleiten soll. Es ist naheliegend, den Entstehungsort eines makroskopischen Gebietes antiparalleler Magnetisierung, welches zum Starten erforderlich ist, an den Begrenzungsflächen der Störbezirke zu suchen. Obzwar diese nicht unmittelbar die Rolle einer Sixtus-Tonks-Wand spielen können, ist es zu vermuten, daß 1. die Ummagnetisierungskeime an diesen Begrenzungsflächen leichter entstehen, 2. schon vorhandene Keime infolge des günstigeren lokalen Magnetfeldes leichter zu Makrokeimen anwachsen können. Somit können die Trennwände unserer Querbezirke sinngemäß als „Wandkatalysatoren" resp. als „Kondensationswände" aufgefaßt werden. So erklärt sich zwanglos der Anstieg der Startfeldstärke im Gebiet großer Zugkräfte, da hier die Störbezirke zusammenschrumpfen und daher die ursprünglich im Überfluß vorhandenen Wandkatalysatoren allmählich verschwinden.

Fig. 5 stellt einen merkwürdig extremen Zustand großer Startfeldstärke beim kurzgeglühten Material dar $\left(\frac{H_S}{H_0} = 27 \text{ für } \sigma = 17 \text{ kg/mm}^2\right)$, bei welchem außer einem großen Wert $\frac{\sigma}{\sigma_i}$ (dies bedeutet genügende Reinigung der Substanz von Katalysatoren bzw. Kondensationskernen) das Wachstum der Keime wahrscheinlich durch feine Gitterstörungen noch besonders erschwert worden ist. In Fig. 10 ist eine Reihe von Hysteresisschleifen dieser Probe dargestellt, und zwar ist durch gestrichelte Linien sowohl H_0 wie H_S angedeutet. Derartig vollkommene Rechteckschleifen (die Abweichung des Sprunges vom doppelten Sättigungswerte ist kleiner als 0,5 Proz.; liegt also unter der Meßgenauigkeit) sind bis jetzt noch nicht mitgeteilt worden. Bei den letzten Schleifen der Reihe war nach dem Ablauf des großen Sprunges überhaupt kein Barkhausengeräusch mehr festzustellen.

Die Kurve der Startfeldstärke bei der kurzgeglühten Probe (Fig. 5) scheint allein durch die Abnahme der Störbezirke erklärlich zu sein. Im allgemeinen findet man dagegen wie in Fig. 4 ein Minimum der Startfeldstärke bei mittleren Spannungen, d. h. einen Wiederanstieg von H_S bei kleinen Spannungen. Offenbar muß für diese Erscheinung eine weitere Abhängigkeit des Mechanismus der Keimbildung verantwortlich gemacht werden. Die Ursache für eine Erhöhung der Startfeldstärke bei Verminderung der Zugspannung unter die Größe der Eigenspannungen dürfte in zwei Umständen zu suchen sein (vgl. Fig. 7c). Diese sind:

1. Verkleinerung der Gebiete einheitlicher longitudinaler Vorzugsrichtung,
2. schärfere Übergänge zwischen Längs- und Querbezirken, entsprechend dem größeren Verzerrungsgradienten bei Übergang zwischen Zug und Druckspannung.

III. Besondere Eigenschaften gutgeglühter Proben unter Zugspannung und die Verwandtschaft mit der Einkristallmagnetisierung.

Die mit der Permalloybehandlung geglühte Drahtprobe zeigt eine Reihe wesentlicher Unterschiede im Vergleich zu dem Verhalten der bisher diskutierten Proben. Das abweichende Verhalten kann kurz folgendermaßen beschrieben werden:

1. Die Remanenz steigt bei großer Zugspannung nicht bis 100 Proz., sondern nur bis 90 Proz. der Sättigung (siehe Fig. 11, wo

zum Vergleich nochmals die Remanenzkurve der Fig. 9 eingezeichnet ist).

2. Die reversible Permeabilität bzw. die Anfangspermeabilität nähert sich nach dem starken Abfall im Gebiet der Eigenspannungen einem relativ hohen konstanten Wert ($\mu_r = 1500$ bei Kurve *c*, Fig. 13, vgl. auch Fig. 12).
3. Die Startfeldstärke steigt mit zunehmender Spannung nur wenig an (Fig. 6).

Die Erscheinung der zu niedrigen Remanenz kann kaum mit einer unvollkommenen Ausbildung der Vorzugsrichtung erklärt werden, da gegenüber den oben geschilderten Proben durch bessere Glühung die inneren Richtkräfte nur herabgesetzt werden können. Aber auch wenn man auf Grund der reversiblen Magneti-

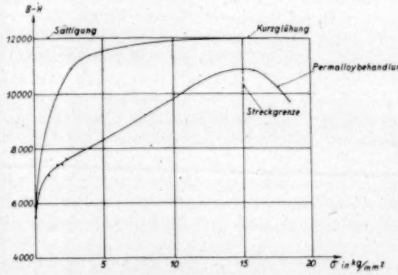

Fig. 11. Remanenz in Abhängigkeit von der Zugspannung.

sierungsarbeit des entlasteten Materials die Größe der inneren Richtkräfte abschätzt, kommt man zu dem Ergebnis, daß bei der angewandten Zugspannung $\sigma = 15$ kg/mm² deren Richtkraft reichlich genügt, um die Vorzugsrichtung festzulegen. Auch der Umstand, daß die Magnetostriktion des Einzelkristallits nicht isotrop ist und demzufolge stellenweise die Vorzugsrichtung einen kleinen Winkel mit der Drahtachse einschließt, kann den Gang der Remanenzkurve von Fig. 11 in dem Gebiet bis zur Streckgrenze nicht erklären. Wir müssen also die übliche Remanenzhypothese aufgeben, daß der Magnetisierungsvektor im Pfeilsinn der vorausgegangenen Magnetisierung völlig festgehalten werde. Die einzig mögliche Erklärung scheint uns die zu sein, daß beim genügend verzerrungsfreien Kristallgitter die thermisch vorgebildeten Keime der Gegenmagnetisierung genügend anwachsen, so daß eine selbständige Entmagnetisierung erfolgt, wie es Bloch[1]) theoretisch erwartet hat.

1) F. Bloch, l. c.

Der spontanen Entstehung gegenmagnetisierter Gebiete während des Ausschaltens der sättigenden Feldstärke entspricht die Möglichkeit einer merklichen reversiblen Permea-

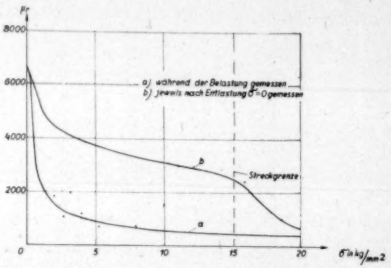

Fig. 12. Reversible Permeabilität für $B = Br$ bei Zugspannung (Permalloybehandlung, Probe A: 0,22 mm Drahtstärke).

bilität bei der Remanenz auch in Abwesenheit der vorher allein betrachteten Quermagnetisierungsbezirke. Die restliche Permeabilität nach dem Abfall (für $\sigma > 4$ kg/mm², Fig. 12) rührt demnach daher, daß sich die Blochschen Gebiete beim Anlegen kleiner Feldstärken reversibel ausdehnen und zusammenziehen können. Die weitere geringe Abnahme mit der Zugspannung ist den plastischen Veränderungen zuzuschreiben, die bei gut geglühten Proben schon bei kleinen Spannungen bemerkbar sind. Die Kurve „*b*" zeigt entsprechend, daß die reversible Permeabilität auch im jeweils entlasteten Zustand abnimmt. (Der geringe Anstieg der kritischen Feldstärke in Fig. 6 dürfte die gleiche Ursache haben.) Fig. 13 zeigt den analogen Ver-

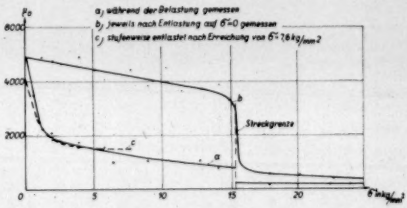

Fig. 13. Anfangspermeabilität bei Zugspannung (Permalloybehandlung, Probe B: 1 mm Drahtstärke).

lauf der Anfangspermeabilität bei der 1 mm starken Probe B, welche infolge des großen Entmagnetisierungsfaktors keine großen Barkhausensprünge zeigt und demzufolge (im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Proben)

sauber entmagnetisierbar ist. Die Streuung der Meßpunkte trotz größerer Meßgenauigkeit spricht für die Unregelmäßigkeit (Zeitabhängigkeit) der plastischen Veränderungen. Eine durchgeführte Entlastungsreihe (Kurve *c*) deutet darauf hin,

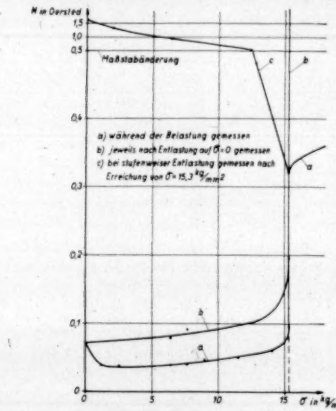

Fig. 14. Koerzitivkraft bei Zugspannung (Permalloybehandlung, Probe B: 1 mm Drahtstärke).

daß die Anfangspermeabilität sich einem konstanten Restwert nähert, wenn während der Variation der Zugspannung keine plastischen Veränderungen vorkommen. In Fig. 14 ist noch die Kurve der aus normalen Schleifenmessungen gewonnenen Koerzitivkraft der Probe B wiedergegeben, welche analog zur kritischen Feldstärke der Probe A verläuft. Der Verlauf der Kurve *b*

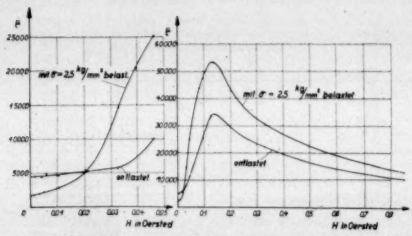

Fig. 15. Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke (Permalloybehandlung, Probe B).

(jeweils nach Entlastung gemessen) spricht hier wieder dafür, daß eine Zunahme der Koerzitivkraft auf plastischen Veränderungen beruht. In Fig. 15 ist der Einfluß der elastischen Zugspannung auf die Permeabilitätsfeldstärkenkurve dargestellt bei dem gleichen Material (ungeschert). Die Überschneidung der Kurven entspricht dem Umstand, daß die Zugspannung die Anfangspermeabilität herabsetzt und die Koerzitivkraft auch erniedrigt (also die Maximalpermeabilität erhöht)[1]. Der bei unserer gut geglühten Probe gefundene reversible Ummagnetisierungsvorgang spricht für die Existenz des Prozesses einer „reversiblen Inversion" (neben der bisher bei Spannungsversuchen ausschließlich erwähnten irreversiblen Inversion), welchen wir uns modellmäßig nach Bloch mit einer reversiblen Wandverschiebung zwischen entgegengesetzt magnetisierten Gebieten vorgestellt haben. Dieser Vorgang wurde schon von Akulov[2]) bei der Deutung der idealisierten Magnetisierungskurve von Einkristallen gefordert. Der Umstand, daß dieser Vorgang nur bei so extrem gutem Material, wie es das hochgeglühte Permalloy ist, sauber zu isolieren ist, spricht dafür, daß der wesentliche Teil der Anfangspermeabilität bei kubischen Kristallen normalerweise auf die Eigenspannungen im Sinne der Beckerschen Beziehung zurückzuführen ist. Die hier gefundene zusätzliche magnetische Leitfähigkeit infolge reversibler Inversion dürfte in vielen praktischen Fällen nur die Bedeutung einer unwesentlichen Korrektur haben.

Die Erscheinung, daß die Startfeldstärke mit steigernder Zugspannung nur wenig anwächst (Fig. 6), paßt gut in unser Bild, da durch die geringen Gitterstörungen schon größere spontane Keime gebildet sind und daher keine große zusätzliche Energie zu ihrer makroskopischen Ausdehnung mehr erforderlich ist. Der in Fig. 16a so deutlich reversible Kurvenast vor Eintreten des Sprunges (vgl. mit den Schleifen der Fig. 10) kann als ein thermisch reversibel gemachter Teil des Barkhausensprunges aufgefaßt werden. Falls diese Auffassung richtig ist, müßte der Kurvenverlauf temperaturabhängig sein und längs des reversiblen Kurvenastes eine Wärmetönung erwartet werden[3]). Die Fig. 16 zeigt den

1) Buckley und McKeehan (Phys. Rev. **26**, 261, 1925) berichten über eine Erhöhung der Permeabilität von Permalloy bei Zugspannung; die Messungen waren aber bei zu großen Feldstärken ausgeführt, um die Erniedrigung der Permeabilität bei kleinen Feldstärken wahrnehmen zu können.

2) N. S. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **67**, 289, 794, 1931.

3) Ellwood (Phys. Rev. **36**, 1066–1082, 1930) hat an Kohlenstoffstahl einen Kühleffekt gefunden, der beim Durchlaufen der Hysteresisschleife vor Erreichung der Stellen irreversibler Wärmeentwicklung (d. h. vor Eintreten der Barkhauseneffekte) zu beobachten war; möglicherweise ist die Erscheinung in diesem Sinne zu deuten.

Vergleich der Hysteresisschleife zweier ähnlich behandelten gut geglühten Permalloyproben, die sich lediglich in der geometrischen Form (Entmagnetisierungsfaktor) unterscheiden. Durch die Störwirkung der Enden ist der sprunghafte Charakter der Schleife der Probe B gänzlich verschwunden. Offenbar rollt sich die Magnetisierung bei der Probe B allmählich von den Enden nach der Mitte hin auf, die Koerzitivkraft entspricht der kritischen Feldstärke der Probe A, von einer Startfeldstärke ist nichts zu merken. Die Schleife hat große Ähnlichkeit mit den Einkristallschleifen leichter Magnetisierungsrichtung. Die Unsicherheit des Entmagnetisierungsfaktors läßt die Größe der Remanenz da wie dort als unsicher erscheinen, in beiden

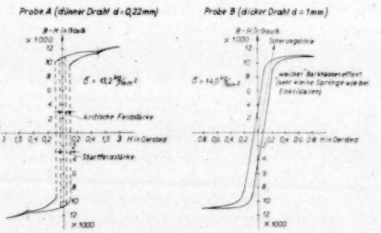

Fig. 16. Hysteresisschleifen bei großer elastischer Zugspannung (Permalloybehandlung).

Fällen erscheint die Magnetisierungskurve im Hauptteil geradlinig.

Somit scheint uns die Analogie zwischen den Wirkungen einkristallinischer und elastischer Ordnung experimentell nachgewiesen zu sein. Dabei ist zu beachten, daß infolge der bei kubischen Einkristallen praktisch noch vorhandenen Eigenspannungen Bezirke mit quergestellten Vorzugslagen vorhanden sein können. Demnach wäre keine vollständige Analogie mit Messungen an Eiseneinkristallen, dagegen eine qualitative Analogie zum Verhalten des Kobalteinkristalls zu erwarten. Unsicher ist es noch, wie bei der Magnetisierung in der Vorzugsrichtung die Extrapolation auf ein „ideales Kristallgitter" zu denken ist. Es scheint noch quantitativ unsicher, in welcher Weise mit abnehmender kritischer Feldstärke die Remanenz und Startfeldstärke abnehmen und ob nicht vielleicht bei tiefen Temperaturen, trotz verschwindender kritischer Feldstärke, die Startfeldstärke und die Remanenz — bei geeignetem Formverhältnis — endliche Werte beibehalten können.

Zusammenfassung.

Die Voraussetzungen für die experimentelle Realisierung einer einzigen mit der Magnetisierungsrichtung zusammenfallenden energetischen Vorzugslage werden diskutiert und die Bedeutung der Versuche an Polykristallen positiver Magnetostriktion bei Anwendung starker Zugspannungen hervorgehoben. Die Untersuchungen von Sixtus und Tonks über die Laufgeschwindigkeit der Barkhausenwellen geben ein Modell für die Magnetisierung in einer Vorzugsrichtung im Verschiebungsmechanismus einer Trennwand zwischen entgegengesetzt magnetisierten Gebieten. Wesentlich ist die Größe der „kritischen Feldstärke", welche zur unendlich langsamen Verschiebung einer vorgegebenen Trennwand erforderlich ist; bei der höherliegenden „Startfeldstärke" erfolgt eine selbständige Ummagnetisierung.

Neuere Versuche des Verfassers gestatten, die kritische Feldstärke in zwei Teilbeträge zu zerlegen. Der eine Teil (die restliche kritische Feldstärke bei starker Zugspannung) rührt von Gitterstörungen bei einheitlicher Vorzugsrichtung her, der andere wird auf größere Störbezirke zurückgeführt, die eine von der Magnetisierungsrichtung abweichende Vorzugslage besitzen. Ähnlich wie sich die Abhängigkeit der kritischen Feldstärke von der Zugspannung deuten läßt, läßt sich auch die gleichzeitige Veränderung der reversiblen Permeabilität und der Remanenz verstehen. Zur Erklärung des gänzlich abweichenden Verhaltens der Startfeldstärke — sie steigt bei starker Zugspannung an — wird die Vorstellung herangezogen, daß die Störbezirke als Katalysatoren für die spontanen Ummagnetisierungskeime aufzufassen sind.

Bei sehr gut geglühten Permalloyproben wird eine spontane Entmagnetisierung und ein reversibler Inversionsprozeß beobachtet, welcher nach der Blochschen Theorie als starkes Anwachsen thermischer Keime gedeutet wird.

Die Untersuchungen bringen die experimentelle Bestätigung für die Anschauung, daß die durch kristalline und die durch elastische Richtkräfte erzeugten Vorzugsrichtungen die Magnetisierung in ähnlicher Weise beeinflussen.

Richard Gans (Königsberg/Pr.), Ferromagnetische Einkristalle.

Meine Herren! In diesem Vortrage möchte ich Ihnen kurz berichten, wie man das magnetische Verhalten, die elektrische Stromleitung und die Längenänderung ferromagnetischer Einkristalle im magnetischen Felde in einfacher Weise beschreiben kann. Zwar bedeutet diese Einfachheit einen Verzicht, weil die Darstellung nicht bis auf die Bausteine des Kristallgitters zurückgeht, dafür haben wir aber den Vorteil, das Tatsachenmaterial durch Heranziehung zweier einfacher Prinzipien ordnen zu können.

Das erste dieser Prinzipien ist die Beachtung der Symmetrieverhältnisse des Kristalls, eine Methode, die in der Elastizitätstheorie bei der Aufstellung der freien Energie deformierter Kristalle längst bekannt ist. Dieses Prinzip wollen wir nach Heisenbergs[1]) Vorgang in etwas allgemeinerer Art, als er es tut, auf den Fall gesättigter Kristalle anwenden.

Das zweite Prinzip, das wir kurz die Heisenbergsche Hypothese nennen wollen, ohne damit P. Weiß, Akulov und anderen ihre Verdienste aberkennen zu wollen, sagt aus: Der Einkristall kann in Elementargebiete gleich großer Volumina zerlegt werden. Jedes Elementargebiet ist stets bis zur Sättigung magnetisiert; die Elementargebiete unterscheiden sich also nur durch die Richtungen der in ihnen vorhandenen Magnetisierung. Diese Richtungen müssen die Bedingung erfüllen, daß die über die Volumeinheit erstreckte geometrische Summe der magnetischen Momente der Elementargebiete die beobachtbare makroskopische Magnetisierung des Kristalls ergibt. Zu dieser Bedingung kommt noch die weitere hinzu, daß im Falle des Gleichgewichts die freie magnetische Energie ein Minimum sein muß.

1. Magnetisierungskurven.

a) Sättigungserscheinungen.

Die innere freie Energie eines makroskopisch bis zur Sättigung magnetisierten Einkristalls kann nur von der Richtung der Magnetisierung bezüglich der Kristallachsen abhängig sein; diese Abhängigkeit muß aber den Symmetrieeigenschaften des Kristalls Rechnung tragen.

Nennen wir α_1, α_2, α_3 die Richtungskosinus der Sättigungsmagnetisierung bezüglich der Hauptachsen x, y, z des im kubischen System kristallisierenden Eisens oder Nickels und setzen wir die freie Energie für die Achsenrichtungen willkürlich gleich Null, so gilt für Nickel, pro Volumeinheit gerechnet,

$$F_1 = 2k(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2). \qquad (1)$$

Die Konstante k heißt Anisotropiekonstante und ist für Nickel, für das die Würfeldiagonale $\left(\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit, also kleinster freier Energie ist, negativ. Ein in den α quadratischer Term kommt in F nicht vor, da die einzige den Symmetriebedingungen genügende Funktion

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \qquad (2)$$

ist, also eine belanglose Konstante darstellt. Ungerade Potenzen der α können nicht vorkommen, da F sich beim Vertauschen von x mit $-x$ usw. nicht ändern darf. Höhere symmetrische Funktionen in den α können vernachlässigt werden.

Für Eisen gilt die ganz ähnliche Formel

$$F_1 = 2k(\alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2 + \alpha_1^2\alpha_2^2) + k'\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2. \qquad (3)$$

Hier ist $k > 0$, da die Hauptachsen die Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit sind. Will man die Beobachtungen möglichst genau darstellen, so kann man nicht wie beim Ni den in den α^2 kubischen Term vernachlässigen. Mehr als die eine in den α^2 kubische symmetrische Funktion, die in (3) figuriert, brauchen nicht mit herangezogen zu werden, da die anderen wegen (2) von $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$ nicht unabhängig sind.

Schließlich gilt für Kobalt, das hexagonal kristallisiert,

$$F_1 = k\sin^2\vartheta + k'\sin^4\vartheta, \qquad (4)$$

unter ϑ den Winkel verstanden, den die Magnetisierung mit der Prismenachse bildet. Hier haben wir Funktionen sechster Ordnung in den Richtungskosinus vernachlässigt, und (4) lehrt, daß dann — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — die Prismenachse eine Figurenachse für die freie Energie bildet.

Zu der durch die Formeln (1), (3) und (4) angegebenen Energie, die nötig ist, um den Magnetisierungsvektor aus der Achsenrichtung in irgendeine andere Richtung überzuführen, kommt noch die Energie F_0, die man der Volumeinheit des Kristalls isotherm zuführen muß, um ihn in Richtung der Hauptachse bis zur Magnetisierung J zu magnetisieren. Ob $F_0(J)$ nur bei mangelhaften Kristallen von Null verschieden ist, müssen wir bei unserer heutigen Kenntnis des Kristallmagnetismus dahingestellt sein lassen. Jedenfalls ist aber F_0 klein gegen F_1.

Befindet sich der gesättigte Kristall im Magnetfelde H, so ist die gesamte freie Energie

$$F = -HJ + F_0 + F_1, \qquad (5)$$

1) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **69**, 290, 1931.

und es herrscht Gleichgewicht, wenn $\frac{\partial F}{\partial J_x} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial J_y} = 0$, $\frac{\partial F}{\partial J_z} = 0$ bei konstantem H_x, H_y, H_z; d. h. wenn

$$H_x = \frac{\partial F_0}{\partial J_x} + \frac{\partial F_1}{\partial J_x} \quad \text{usw.} \qquad (6)$$

Hier ist zu berücksichtigen, daß F_0 nur vom Absolutwert J abhängt, während F_1 Funktion der Richtungskosinus $\alpha_1 = \frac{J_x}{J_\infty}$ usw. ist.

Das Auftreten des Anisotropieanteils F_1 bewirkt, daß J und H im allgemeinen nicht in dieselbe Richtung fallen (J schließt mit der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit einen kleineren Winkel ein als H), so daß eine Komponente J_n von J senkrecht zur Feldrichtung existiert, die sogenannte Normalkomponente.

Nehmen wir als Beispiel eine Kreisscheibe, die aus einem Eiseneinkristall parallel zur Würfelfläche (001) geschnitten ist. Der Feldvektor werde in der Plattenebene gedreht und für jede Richtung desselben J_n bestimmt. Dann folgt aus (6)

$$H \cdot J_n = J_x H_y - J_y H_x = k \sin 4\varphi\,, \qquad (7)$$

unter φ den Winkel verstanden, den die Magnetisierung mit einer der Hauptachsen bildet.

Die Gleichung (7) erlaubt also, bei bekanntem H aus den Messungen von Honda und Kaya[1]) die Anisotropiekonstante k zu bestimmen[2]).

Ähnlich läuft die Rechnung, wenn die Platte senkrecht zur Flächendiagonale [110] geschnitten ist und der Feldvektor in der Plattenebene alle Richtungen annimmt. Die für diesen Fall gültige

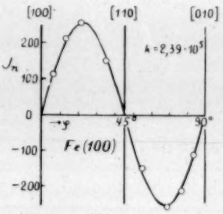

Fig. 1.

Formel[3]) enthält beide Konstanten k und k', welche demnach aus den Messungen ermittelt werden können.

Die Kurven der Fig. 1 und Fig. 2 sind auf diese Weise berechnet und die Beobachtungen durch Kreise gekennzeichnet worden. Die k-Werte beider Platten sind nicht genau die gleichen, wie sie es sein müßten. Diese kleine Unstimmigkeit kann ihren Grund nur in Meßfehlern

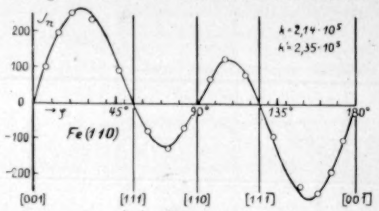

Fig. 2.

sowie in Unvollkommenheiten der zur Beobachtung benutzten Kristalle haben, denn die abgeleiteten Formeln basieren allein auf Symmetriebetrachtungen, sowie auf anerkannten Prinzipien der magnetischen Energetik.

b) Magnetisierungskurven nicht gesättigter Kristalle.

Wesentlich weiter dringen wir nun in den Mechanismus des Magnetisierungsprozesses ein, wenn wir mittels der Heisenbergschen Hypothese die Magnetisierungskurve für verschiedene festgehaltene Richtungen im Einkristall abzuleiten suchen. Wählen wir als Beispiel etwa die Richtung [111] der Raumdiagonale des Würfels bei *Fe*.

Ist der Kristall makroskopisch nicht magnetisiert, so sind sämtliche Elementargebiete in Richtung der Hauptachsen magnetisiert, und zwar ebenso viele in der Richtung $+x$ wie in $-x$ usw., denn dadurch wird die Bedingung $J = 0$ sowohl erfüllt, als auch nach (3) und (5) die Forderung, daß F ein Minimum ist. Schreiben wir nun vor, daß die Magnetisierung einen vorgeschriebenen nicht zu großen Wert J in der [111]-Richtung hat, so werden die Magnetisierungen in einer gewissen angebbaren Zahl von Elementargebieten aus der $-x$- in die $+x$-Richtung, ebenso viele aus der $-y$- in die $+y$-Richtung, sowie ebenso viele aus der $-z$- in die $+z$-Richtung umklappen. Dabei ändert F_1 seinen Wert Null nicht, wohl aber wächst $F_0(J)$, weil es eine mit der Magnetisierung zunehmende Funktion ist. Aus (6) folgt dann

$$H = H_0 = F_0'(J)\,, \qquad (8)$$

d. h. das Feld, welches zur Herstellung der Magnetisierung J in der [111]-Richtung notwendig ist, ist zunächst dasselbe, welches auch für die Magnetisierung in Richtung der Hauptachse gilt.

Der so geschilderte Umklapp-Prozeß findet statt, solange $J < \frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$ ist, denn bis zu diesem

1) K. Honda u. S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku **15**, 721, 1926.

2) Vgl. N. S. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **57**, 249, 1929.

3) Siehe eine demnächst erfolgende Veröffentlichung von R. Gans und E. Czerlinsky.

Wert ist es möglich, die makroskopische Magnetisierung herzustellen, während sämtliche Elementargebiete in Hauptachsenrichtungen magnetisiert sind, also mit absolut kleinstem

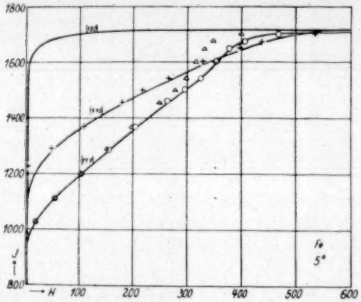

Fig. 3.

Wert von F_1. Schreiben wir aber für J einen Wert vor, der größer als $\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}$ ist, so werden die Magnetisierungsrichtungen sich (aus Symmetriegründen, und weil F ein Minimum sein soll, gleichmäßig) aus den Richtungen $+x, +y, +z$ heraus auf die [111]-Richtung zu drehen und sich mit wachsendem J immer mehr der Raumdiagonale nähern. „Der Regenschirm klappt zusammen", und dieser Drehprozeß geht so lange vor sich, bis für $J = J_\infty$ die Magnetisierungen in sämtlichen Elementargebieten die [111]-Richtung angenommen haben.

Es ist nun leicht, für jeden Wert von J die Richtungskosinus α bzw. der Hauptachsen zu berechnen, die für die Magnetisierung im Elementargebiet gelten. Dadurch ist F_1 als Funktion von J bestimmt, und (6) gibt

$$H = F_0'(J) + F_1'(J) = H_0(J) + F_1'(J). \quad (9)$$

Hier bedeutet H_0 das zur Magnetisierung J parallel einer Hauptachse nötige Feld. Gleichung (9) erlaubt also, die Magnetisierungskurve für die [111]-Richtung aus der für die [001]-Richtung gültigen bei alleiniger Kenntnis der beiden Anisotropiekonstanten k und k' zu berechnen. Diese Konstanten ergeben sich aber aus den oben beschriebenen Azimutmessungen von J_a bei Sättigung[1]). In ähnlicher Weise verfährt man bei der Berechnung der Magnetisierungskurve in der Flächendiagonale [110].

Fig. 3 stellt die berechneten Kurven und die Beobachtungen[2]) an *Fe* bei 5° dar, und zwar sind die Meßwerte durch Kreuze und Kreise markiert. Die Dreiecke entsprechen der Behandlung durch Akulov[1]), die sich von unserer dadurch unterscheidet, daß er glaubt, der erste Term in (3) sei die allgemeinste Form von F_1. Wie man sieht, gibt die Fortlassung des zweiten Summanden zu systematischen Abweichungen Anlaß.

Es muß noch bemerkt werden, daß zur Berechnung der Kurven die Werte $k = 1{,}99 \cdot 10^{-5}$; $k' = 2{,}93 \cdot 10^{-5}$ benutzt worden sind, um möglichste Anpassung an die Erfahrung zu erzielen, während die Übereinstimmung doch erst vollkommen wäre, wenn wir die etwas davon verschiedenen aus den Sättigungsmessungen folgenden Zahlenwerte (siehe oben) verwendet hätten. Immerhin fällt die außerordentliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungen in allen Einzelheiten auf: kein Wendepunkt der [110]-Kurve, Wendepunkt der [111]-Kurve, das Sichschneiden dieser beiden Kurven. Alles dies ist um so beachtenswerter, wenn man bemerkt, daß der Maßstab der Figur sehr groß ist (Beginn der Ordinaten bei $J = 800$).

Ebensogut ist die Übereinstimmung für *Ni* und *Co*, die nach (1) und (4) mit einer resp. zwei Anisotropiekonstanten k und k' erzielt wird (siehe Gans und Czerlinsky, l. c.).

c) Magnetisches Verhalten isotroper Ferromagnetika.

Zur Behandlung isotroper Ferromagnetika ist nur ein weiterer Schritt nötig. Während die Hauptrichtungen der Elementargebiete in Einkristallen alle untereinander parallel sind, sind sie im Polykristall, d. h. im pseudoisotropen Körper, nach den Gesetzen des Zufalls orientiert. So läßt sich die Magnetisierungskurve berechnen, die für *Ni* z. B. in Fig. 4 dargestellt ist, während die Kreuze die Beobachtungen an einem weichen Material bedeuten. Die Übereinstim-

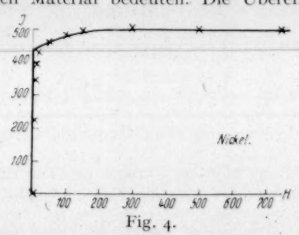

Fig. 4.

mung ist recht befriedigend. (Näheres siehe in einer Arbeit des Vortragenden[2]).) Wie weit sie jedoch geht, läßt sich besser durch Vergleich der Kurve ersehen, die dJ/dH als Funktion

1) Ausführliches siehe R. Gans und E. Czerlinsky, Schriften d. Königsb. Gel. Ges., Naturw. Klasse **9**, 1, 1932.

2) K. Honda, H. Masumoto u. S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku **17**, 111, 1928.

1) N. S. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **69**, 78, 1931.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. (5) **15**, 28, 1932.

von H für große H darstellt, d. h. aus dem Annäherungsgesetz an die Sättigung. Die Formel stammt von Akulov[1]), wenn sie von ihm auch

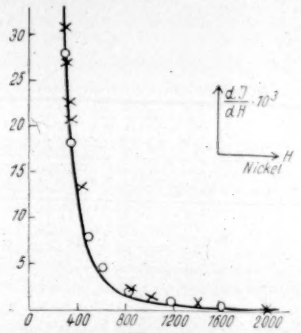

Fig. 5.

nicht richtig begründet worden ist[2]). In Fig. 5 ist die theoretische Kurve für Ni gezeichnet, und es sind die Beobachtungen eingetragen, die Czerlinsky[3]) an zwei Ni-Sorten angestellt hat.

Hier haben wir uns auf die vierten Potenzen in den α beschränkt. Das genügt; nicht aber würden wir die Erscheinungen darstellen können, wenn wir die vierten Potenzen vernachlässigt, d. h. $k_3 = k_4 = k_5 = k_6 = 0$ gesetzt hätten, wie Heisenberg (l. c.) das getan hat, indem er stillschweigend angenommen zu haben scheint, daß die Glieder mit k_0, k_1, k_2 in obiger Formel bereits zwangsläufig die vollständige Beziehung auf Grund des Symmetrieprinzips geben.

Daraus lassen sich z. B. speziell die Formeln für Transversaleffekte oder Longitudinaleffekte in gesättigten Einkristallen für alle in Frage kommenden Richtungen aufstellen. In Fig. 6 sind die theoretisch berechneten Kurven für den Fall dargestellt[6]), daß die Widerstandsänderung in Richtung a) einer Hauptachse, b) einer Flächendiagonale, c) einer Raumdiagonale gemessen wird, während der Magnetisierungsvektor in irgendeinem Azimut senkrecht zu der betreffenden angegebenen Richtung liegt. Die in den Formeln vorkommenden Konstanten sind derartig gewählt, daß die Kayaschen Beobachtungen an Ni-Kristallen[7]) möglichst gut dargestellt werden. Das ist auch in befriedigender Weise der Fall, wie man aus den in die Figur eingetragenen Meßergebnissen ersieht.

Unter Benutzung derselben Zahlenwerte für gewisse lineare Kombinationen der k, die aus

Für Eisen stimmen seine Beobachtungen ebensogut mit der Theorie überein[4]). Bei Beurteilung der Genauigkeit dieser Übereinstimmung ist zu berücksichtigen, daß zur Berechnung der theoretischen Kurven Fig. 4 und Fig. 5 keine willkürliche Konstante benutzt worden ist, sondern nur die Anisotropiekonstante des Nickels, wie sie zahlenmäßig aus Beobachtungen am Einkristall ermittelt worden ist.

2. Widerstandsänderung[5]).

Wird ein regulärer Kristall bis zur Sättigung magnetisiert, und zwar derart, daß der Magnetisierungsvektor die Richtungskosinus α_1, α_2, α_3 bezüglich der Hauptachse hat, und mißt man die dadurch hervorgerufene Widerstandsänderung δr durch einen Strom, dessen Richtung durch die Richtungskosinus β_1, β_2, β_3 gegeben ist, so muß δr eine homogene quadratische Funktion der β sein, weil die Widerstandsänderung ein symmetrischer Tensor ist. Die Koeffizienten dieser Funktion könnten an und für sich beliebige Funktionen der α sein; sie sind aber durch die Symmetrieverhältnisse des Kristalls weitgehend beschränkt. So folgt

$$\frac{\delta r}{r} = k_0 + k_1(\alpha_1^2\beta_1^2 + \cdots) + k_2(\alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \cdots) + k_3(\alpha_1^4 + \cdots) + k_4(\alpha_1^4\beta_1^2 + \cdots) + k_5(\alpha_2^2\alpha_3^2\beta_1^2 + \cdots) + k_6(\alpha_1^2\alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \cdots)\,. \qquad (10)$$

den Sättigungsmessungen folgen, wurden dann die Longitudinaleffekte unter Hinzuziehung der Heisenbergschen Hypothese für den nicht ge-

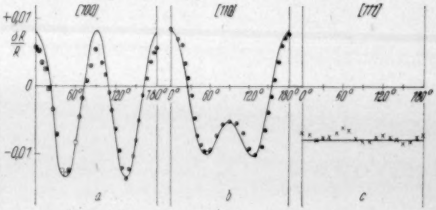

Fig. 6.

sättigten Zustand als Funktion von $\eta = \frac{J}{J_\infty}$ berechnet[8]). Die Theorie stimmt recht gut mit den

1) N. S. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **69**, 822, 1931.
2) Siehe R. Gans, l. c.
3) E. Czerlinsky, Ann. d. Phys. (5) **13**, 80, 1932.
4) Siehe R. Gans, l. c., Fig. 7.
5) Ausführlicheres lese man in einer Arbeit von Gans und v. Harlem nach, die sich im Druck befindet.
6) Die in der Fig. 6c gezeichnete horizontale Gerade ist in der Annalenarbeit von Gans und v. Harlem versehentlich etwas zu hoch gelegt.
7) S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku **17**, 1027, 1928.
8) Wie hierbei der Umklapp-Prozeß und in ganz anderer Weise der Drehprozeß zu behandeln ist, geht aus Heisenbergs Arbeit (l. c.) hervor.

Beobachtungen überein (siehe Fig. 7), besonders wenn man bedenkt, daß für die Berechnung keine Konstante frei verfügbar war.

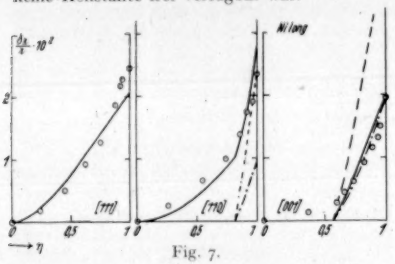

Fig. 7.

Noch besser stimmt der analoge Fall für *Fe*-Kristalle (Fig. 8). Hier lagen allerdings keine Sättigungsmessungen vor, so daß man über die Konstanten derart verfügen konnte, daß die Websterschen Messungen[1]) möglichst genau dargestellt werden konnten.

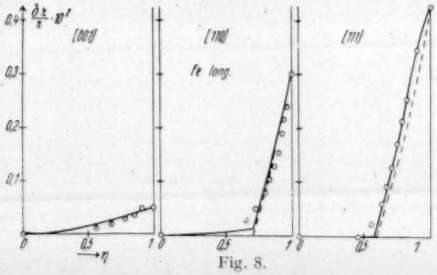

Fig. 8.

3. Magnetostriktion[2]).

Über die Längenänderungen der Magnetisierung ist kaum ein Wort zu verlieren, denn für $\frac{\delta l}{l}$ gilt eine der Formel (10) ganz analoge Beziehung, weil die Dilatation sich auch wie ein symmetrischer Tensor transformiert.

Hieraus ergeben sich für den Longitudinaleffekt (d. h. $\delta l \parallel J$) im Falle der Sättigung die drei Kurven der Fig. 9, je nachdem der Vektor J sich in der (100)-Ebene, der (110)-Ebene resp. (111)-Ebene dreht. Die Beobachtungen von Mashiyama[3]) an *Ni*-Kristallen stimmen verhältnismäßig gut mit diesen Kurven überein.

Mit Hilfe der so ermittelten Konstanten berechnen sich unter Hinzuziehung der Heisenbergschen Hypothese die Longitudinaleffekte (Fig. 10), sowie die Transversaleffekte (Fig. 11)

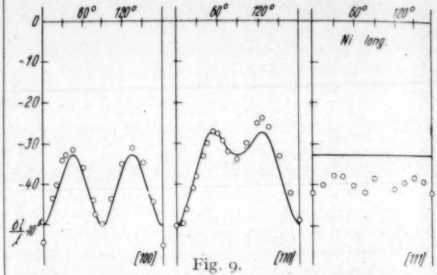

Fig. 9.

der Längenänderung des Nickels als Funktion von $\eta = \frac{J}{J_\infty}$.

Ich glaube, aus meinen Ausführungen geht hervor, daß die einfachen Prinzipien der Kristallsymmetrie sowie die Heisenbergsche Hypothese in dem Beobachtungsmaterial zunächst einmal Ordnung schaffen, daß es aber Aufgabe

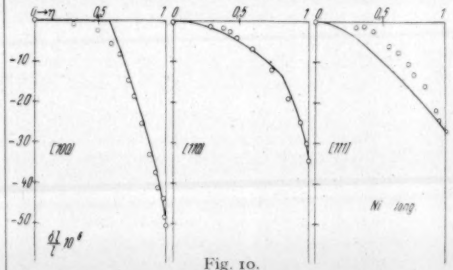

Fig. 10.

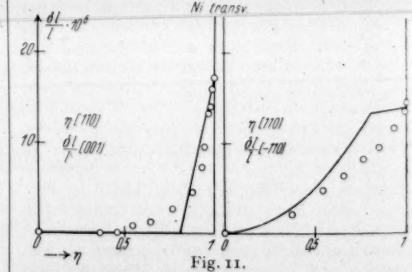

Fig. 11.

einer atomistischen Gittertheorie ist, die hier rein phänomenologisch eingeführten Konstanten näher zu deuten.

1) W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 196, 1926.

2) Näheres siehe in einer Arbeit von Gans und v. Harlem, die demnächst erscheint.

3) Y. Mashiyama, Sc. Rep. Tôhoku **17**, 955, 1928.

Originalmitteilungen.

Hedwig Kohn und Konrad v. Fragstein (Breslau), Ein Christiansenfilter für ultraviolette Strahlung.

Christiansen hat im Jahre 1884[1]) ein Prinzip zur Filterung eines engen Spektralgebietes angegeben. Das Prinzip ist kurz das folgende: Man bildet eine Lichtquelle mit Hilfe einer Linse etwa in gleicher Größe ab. Dicht hinter die Linse stellt man einen Glastrog mit planen Fenstern, der mit einem Gemisch einer Flüssigkeit und eines festen durchsichtigen Körpers (z. B. ein Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff + Glaspulver) gefüllt ist. Wenn man festen Körper und Flüssigkeit geeignet wählt, so liefern ihre Dispersionskurven einen Schnittpunkt miteinander. Für diejenige Wellenlänge, die dem Schnittpunkte entspricht, ist das Filtergemisch optisch homogen. Das Licht dieser Wellenlänge wird deshalb unabgelenkt das Filter durchsetzen und in normaler Weise eine Abbildung der Lichtquelle liefern. Alle Nachbarwellenlängen finden aber ein optisch inhomogenes Medium vor und werden unregelmäßig zerstreut. Wenn man nun, nach dem Vorgehen von F. Weigert und seinen Mitarbeitern[2]), das Bild der Lichtquelle mit einer Blende gleicher Größe ausblendet, so wird nur das Licht der Schnittpunktswellenlänge die Blende passieren, während alles übrige Licht von der Blende zurückgehalten wird. Weigert[2]) hat auf Grund dieses Prinzips ein Universalfilter für das Sichtbare konstruiert und im besonderen auch den Einfluß der optischen Anordnung auf die Filterwirkung untersucht. Sowohl Christiansen als auch Staude haben ferner auf die Möglichkeit der Verwendung des Prinzips außerhalb des Bereichs des sichtbaren Spektrums (Ultrarot, Ultraviolett) hingewiesen. Wir haben nun ein derartiges Filter für das Ultraviolett ausgebaut. Als wir unser Filter bereits zu quantitativen Messungen benutzten, erschien von Focke eine kurze Notiz[3]) über ein von ihm nach dem Christiansen-Prinzip konstruiertes Ultravioletttfilter, über das nähere quantitative Angaben unseres Wissens aber zur Zeit nicht vorliegen.

Die Wirksamkeit des Filters hängt wesentlich von dem Verlauf der Dispersionskurven der Filterkomponenten ab, und zwar ist die Filterung um so kräftiger, je größer der Winkel ist, unter dem sich die beiden Dispersionskurven schneiden. Als geeignet in diesem Sinne erwies sich eine Mischung von 56 Proz. Benzol (auf die chemische Reinheit des Benzols ist sehr zu achten) und 44 Proz. Alkohol in Kombination mit amorphem Quarz. Der Schnittpunkt der Dispersionskurve dieses Flüssigkeitsgemisches mit derjenigen von amorphem Quarz liegt bei einer Temperatur von 20° C etwa bei 360 $m\mu$. Der gemeinsame Brechungsquotient ist für diese Wellenlänge $n = 1{,}475$.

Das Filter ist sehr temperaturempfindlich. Bei Temperaturänderung ändert sich jedoch wesentlich nur die Dichte und damit das Brechungsvermögen der Flüssigkeit. Und zwar bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Schnittpunktes der Dispersionskurven nach der kürzerwelligen Seite. Die Lage der maximalen Filterdurchlässigkeit kann bei unserem Filter durch Temperaturerhöhung von Zimmertemperatur bis etwa 50° mit Hilfe der später beschriebenen Thermostateneinrichtung um etwa 80 $m\mu$ nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben werden. Diese Temperaturempfindlichkeit des Filters, die einerseits also die Variierung des Durchlässigkeitsgebietes erst ermöglicht, macht anderseits eine exakte Konstanthaltung der Filtertemperatur erforderlich, um quantitative Messungen ausführen zu können. In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Methode zur Konstanthaltung der Temperatur ausprobiert, die die Verwendung eines besonderen Temperaturbades umgeht. Die Dimensionen der Filterapparatur werden dadurch geringer, was seine Einbringung in den Strahlengang erleichtert.

Die Heizung erfolgt auf elektrischem Wege durch einige Windungen Heizdrahtes (*Hzw*, Fig. 1), die um das Filtergefäß herumgelegt sind. Der Hals des Filtergefäßes wird ebenfalls mit der Filtersubstanz gefüllt und in gleicher Weise geheizt.

Der Filterinhalt selbst dient als Temperaturfühler. In den Hals des Filtergefäßes „*H*" kann ein mit einem Schliff „*S*" versehenes U-förmiges Kapillarrohr eingesetzt werden, das bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt wird. In das offene Ende der Kapillare wird ein in der Höhe verstellbarer *Pt*-Kontakt „*P*" eingeführt. Dieser Teil der Kapillare ist mit einer eingeritzten Skala „*Sk*" versehen. Zur Verringerung des Öffnungsfunkens, der bei der automatischen Öffnung und Schließung des Heizstromes entsteht, ist über den *Hg*-Spiegel etwas Benzol geschichtet.

1) C. Christiansen, Wied. Ann. **23**, 298, 1884; **24**, 439, 1885.

2) H. Staude, Diss. Leipzig 1925; F. Weigert u. H. Staude, Zeitschr. f. phys. Chem. **130**, 607, 1927; F. Weigert, H. Staude u. E. Elvegard, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 149, 1929; F. Weigert u. J. Shidei, ebenda **9**, 329, 1930.

3) Festschrift zur Feier des 25. Verbandstages des Arnstädter Verbandes mathematischer und naturwissenschaftlicher Verbindungen an deutschen Hochschulen.

Ein zweiter *Pt*-Kontakt ist bei „*K*" eingeschmolzen. Wenn sich das Volumen der Filterflüssigkeit infolge einer Temperaturerhöhung durch den Heizstrom vergrößert, wird, entsprechend der üblichen Thermostatenregulierung, das Quecksilber an den *Pt*-Kontakt „*P*" gedrückt und dadurch ein Unterbrecher betätigt, der den Heizstrom so lange ausschaltet, bis sich das Quecksilber infolge Abkühlung der Filterflüssigkeit wieder von dem *Pt*-Kontakt entfernt. Der Unterbrecher wird dadurch ausgeschaltet, der Heizstrom wieder geschlossen usf. Über die Genauigkeit der Konstanthaltung der Temperatur und über die davon abhängige zeitliche Konstanz der Durchlässigkeit des Filters werden später quantitative Angaben gemacht werden.

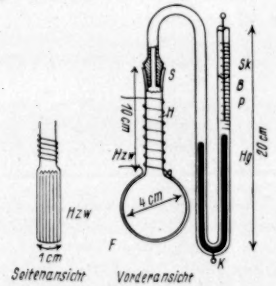

Fig. 1.

Der Stand des Quecksilbers im Skalenrohr ist ein direkter Anzeiger für die Filtertemperatur und damit für die Lage des Maximums der Filterdurchlässigkeit. Man hat experimentell zu einigen Höhen „*h*" des *Hg*-Niveaus die entsprechenden Wellenlängen maximaler Durchlässigkeit zu ermitteln. Die Zuordnung ergibt eine Kurve $h = f(\lambda)$, die wir die „Eichkurve" des Filters nennen wollen. Vorausgesetzt, daß das Filter vorschriftsmäßig gefüllt ist[1]), hat die Bedienung folgendermaßen vor sich zu gehen. Man entnimmt der Eichkurve den für die gewünschte Wellenlänge erforderlichen *Hg*-Stand im Skalenrohr. Auf diese Marke reguliert man genau den *Pt*-Kontakt „*P*" ein und heizt das Filter. Dann stellt sich automatisch die gewünschte Wellenlänge maximaler Durchlässigkeit ein. Man muß etwa 20–30 Minuten warten, bis sich völlig konstante Bedingungen hergestellt haben.

Fig. 2 und 3 zeigen einige Spektrogramme mit und ohne Filter. Fig. 2 ist mit einer Osram-Vitaluxlampe aufgenommen, Fig. 3 mit einer Quarz-Quecksilberlampe. Die Belichtungszeiten bei verschiedenen Aufnahmen ein und derselben Platte sind konstant.

Auf allen Aufnahmen erkennt man schon ohne Ausmessung der Schwärzung die Schmalheit des durchgelassenen Wellenlängengebietes.

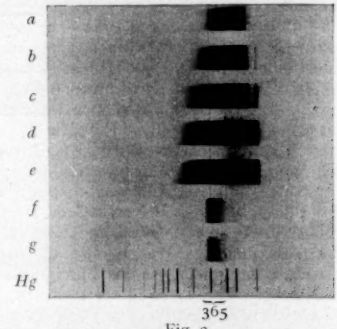

Fig. 2.

a, b, c, d, e = kontinuierliches Spektrum in fünf verschiedenen Abschwächungen ohne Filter; *f, g* = kontinuierliches Spektrum mit Filter bei gleicher Temperatur (maximale Durchlässigkeit bei ungefähr 365 mμ); *Hg* = Quecksilberspektrum.

Die Wirksamkeit des Filters wurde sowohl lichtelektrisch wie nach exakter photographisch-photometrischer Methode (unter Zuhilfenahme eines Koch-Goosschen Registrierphotometers, Ausführungsform 1927) untersucht.

Fig. 3.

a, c, e = *Hg*-Spektrum ohne Filter; *b* = *Hg*-Spektrum mit Filter (maximale Durchlässigkeit bei 365 mμ); *d* = *Hg*-Spektrum mit Filter (maximale Durchlässigkeit bei 312 mμ).

Um Aufschluß über die „Reinheit" des Filterlichtes zu gewinnen, wurde die Durchlässigkeitskurve des Filters über ein größeres Wellenlängengebiet verfolgt. Wir konnten uns darauf beschränken, nur den Spektralbereich von 300 bis

1) Näheres hierüber wird in einer ausführlicheren Veröffentlichung in den Annalen der Physik mitgeteilt.

550 mμ zu untersuchen; denn unterhalb 300 mμ absorbiert die Filterflüssigkeit, oberhalb 550 mμ kann aber das filterfremde, d. h. störende Licht durch geeignete Wahl

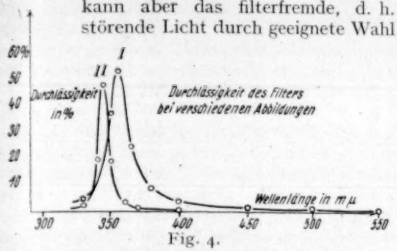

Fig. 4.

des Meßapparates (Photozelle, photographische Platte) unschädlich gemacht werden. Die Resultate der Messung sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Messung I und II unterscheiden sich in der Brennweite der abbildenden Linsen. Diese beträgt bei I 147 mm, bei II 270 mm. Man erkennt, daß bei Verwendung einer längerbrennweitigen Linse die Durchlässigkeitskurve in der Umgebung des Maximums rascher absinkt, was in der geringeren Halbwertsbreite der Kurve II gegenüber I seinen Ausdruck findet, wenn wir unter Halbwertsbreite wie üblich dasjenige Wellenlängenintervall verstehen wollen, in dem die Durchlässigkeit auf die Hälfte des Maximalbetrages gesunken ist (die verschiedene Lage der Maxima in beiden Kurven rührt daher, daß die Messungen bei etwas verschiedener Temperatur ausgeführt wurden).

Die Gestalt der Filterkurve kann nach den Untersuchungen von Weigert im sichtbaren Spektralgebiet auf verschiedene Weise willkürlich beeinflußt werden, 1. durch die Brennweite der abbildenden Linse, 2. durch den Abstand: Filter–Linse; bei Vergrößerung dieses Abstandes wird die Filterkurve verbreitert und erhöht, 3. durch die Schichtdicke des Filters; eine Vergrößerung der Schichtdicke erhöht die Filterreinheit, indem sie die Halbwertsbreite der Kurve herabsetzt, erniedrigt aber gleichzeitig den Absolutwert der Durchlässigkeit. Diese Abhängigkeiten wurden bei der Untersuchung des Ultravioletttfilters durchaus bestätigt gefunden. Auf den Einfluß der Brennweite wurde in der eben gezeigten Fig. 4 hingewiesen. Um eine möglichst schmale Filterkurve zu erhalten, wird man also genau so wie im Sichtbaren 1. eine langbrennweitige Linse zur Abbildung benutzen, 2. das Filter dicht hinter die Linse setzen und 3. eine ausreichende Schichtdicke wählen.

Die durch die Thermostateneinrichtung erzielte Konstanz der Filtereigenschaften wurde eingehend untersucht und erwies sich als völlig ausreichend. Es wurde mit einer Photozelle und spektraler Zerlegung der im Filtermaximum durchgelassene, monochromatische Lichtstrom gemessen, wobei der Thermostat in Tätigkeit war. In kontinuierlicher Folge wurden dabei etwa zehnmal die Aufladezeiten des mit der Zelle verbundenen Elektrometers beobachtet und im Verlauf dieser Meßreihe jedesmal der Augenblick der automatischen Unterbrechung bzw. Schließung des Heizstromes notiert. Es zeigte sich, daß 1. die Schwankungen der gemessenen Aufladezeiten bei eingeschaltetem Filter nur ganz unwesentlich größer waren als ohne Filter [maximale Abweichung vom Mittelwert: a) mit Filter 2,3 Proz., b) ohne Filter 1,7 Proz.] und daß 2. diese Schwankungen unabhängig von der Periode des Heizstromes waren. Zur Prüfung der Konstanz wurden weiterhin sowohl unabhängige Meßreihen in einem zeitlichen Abstand von etwa 20 Minuten als auch an verschiedenen Tagen gemacht, wobei immer eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der Filtereigenschaften festzustellen war.

Fig. 5 zeigt die Leistungsfähigkeit des Filters in bezug auf Halbwertsbreite und Durchlässigkeit im Filtermaximum in Abhängigkeit von der Lage derselben.

Es können hiernach mit dem beschriebenen Ultravioletttfilter Wellenlängenbereiche einer Breite von wenigen (4–6) mμ isoliert werden, wobei die maximale Durchlässigkeit im langwelligen Ultraviolett die hohen Werte von 65 Proz. aufweist. Nach kürzeren Wellenlängen hin sinkt sie ab, beträgt aber noch bei 300 mμ

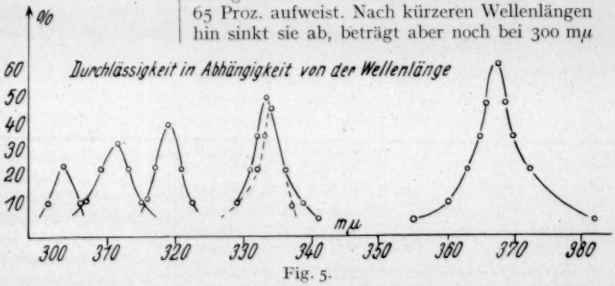

Fig. 5.

ungefähr 25 Proz. In einem Abstand von 15 mμ vom Filtermaximum ist die Durchlässigkeit bereits auf ca. 4 Proz. ihres Maximalbetrages herabgesunken.

Eine ausführliche Darstellung erscheint demnächst in den Annalen der Physik.

H. Bartels (Danzig-Langfuhr), Über den quadratischen Starkeffekt der hohen *P*-Terme im inneren Feld eines Natriumvakuumbogens[1]).

Die „verbotene" (*PP*)-Serie des Natriumbogenspektrums läßt sich in einem Vakuumbogen, der am anderen Ort beschrieben ist[2]) bis zum 18. Glied verfolgen. Die Messung der Wellenlängen ergibt, daß die (*PP*)-Kombinationen gegen die aus den Termen der Hauptserie errechnete Lage verschoben sind. Die Verschiebungen sind in reproduzierbarer Weise von der Hauptquantenzahl des Terms und der Stromstärke abhängig, sie wachsen mit der Hauptquantenzahl und mit zunehmender Stromstärke. Die Form der Linien, die stark asymmetrisch nach Blau verbreitert sind, entspricht der Intensitätsverteilung, die zu erwarten ist, wenn die Verschiebungen durch quadratische Starkeffekte des ungeordneten Ionenfeldes hervorgerufen werden. Aus diesem und anderen Gründen werden die Verschiebungen als quadratische Starkeffekte des inneren Bogenfeldes gedeutet. Auf Grund dieser Deutung ergibt sich, daß die quadratischen Starkeffekte der höheren *P*-Terme vom 9. Gliede an nur noch etwa mit der dritten Potenz der Hauptquantenzahl wachsen, also wesentlich langsamer, als man nach den an den untersten Gliedern bewährten Formeln von Unsöld[3]) und Kerkwood[4]) erwarten sollte.

1) Kurzer Bericht. Ausführliche Veröffentlichung erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.
2) Zeitschr. f. Phys. **73**, 203, 1931.
3) A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.
4) J. G. Kirkwood, Physik. Ztschr. **33**, 521, 1932.

Otto Zeier (München), Durchschlaguntersuchungen in komprimierten Gasen und in flüssiger Kohlensäure. (Bericht aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechn. Instituts der T. H. München.)

Die Versuche[1]) wurden in einem Stahlgefäß von etwa 2 Liter Rauminhalt ausgeführt. Die eine Elektrode war fest und durch eine Steatitdurchführung isoliert, die andere durch ein Mikrometer verstellbar und geerdet. Im folgenden werden nur Gleichspannungsmessungen wiedergegeben; als Spannungsquelle diente eine Influenzmaschine. Durch ihre verhältnismäßig geringe Leistung war, besonders bei Verwendung von hohen Vorschaltwiderständen, ein zu starker Abbrand der Elektroden vermieden, der bei den hier für hohe Drucke in Frage kommenden kleinen Schlagweiten von einigen Zehntel Millimetern die Messung unmöglich machte.

Bei den Versuchen in Luft, Stickstoff und Kohlensäure treten für höhere Drucke Abweichungen vom Gesetze Paschens auf, die von der Größe der Elektroden abhängig sind. Besonders deutlich treten sie bei Stickstoff hervor, für den die Werte in Fig. 1 in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen sind, und zwar die Spannung (U) abhängig vom Produkt Druck mal Schlagweite ($p \cdot s$). Für die 15 mm-Kugelelektroden ergibt sich für die Drucke 1 bis 30 kg/qcm entsprechend dem Gesetze Paschens eine Mittelkurve. Die für die Schlagweite von 0,5 mm eingezeichneten Werte liegen bis 30 kg/qcm auf der Paschenkurve, für höhere Drucke darunter. Die Durchschlagspannung nimmt bis 120 kg/qcm verhältnismäßig nur mehr wenig zu. Diese tiefliegenden Durchschlagwerte, geringe Festigkeitszunahme bei Druckerhöhung und große Streuung der Einzelwerte ab 30 kg/qcm stehen zwar im Widerspruch zu früheren[1]) Messungen, erwiesen sich aber als tatsächliche Eigenschaften des hier für die Messungen benutzten Stickstoffes, die schon durch geringen Luftzusatz geändert werden konnten. Die Mittelkurve für Kugelkalotten von 300 mm Krümmungsdurchmesser und 60 mm Außendurchmesser liegt nahezu parallel zu den Werten für die 15 mm-Kugeln, aber durchweg etwas tiefer. Die Abweichung beginnt aber bei noch niedrigeren Drucken — für die im Bild gezeigte Kurve für die Schlagweite von 0,5 mm schon bei etwa 20 kg/qcm — und nimmt mit dem Druck rasch zu.

Es liegt nahe, diese Erscheinungen auf Raumladung zurückzuführen. Diese muß aber bei Elektrodenanordnungen mit verschieden großen Elektroden eine Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Polarität ergeben. Tatsächlich konnte diese sowohl in Luft, aber noch viel stärker in Stickstoff nachgewiesen werden (Fig. 2). Die Werte für negative kleine Elektrode — Kugel von 2 mm Durchmesser gegen Kugelkalotte von 300 mm Durchmesser — liegen wesentlich tiefer, was sich durch das Vorhandensein positiver Raumladung erklären läßt. Gleichzeitig tritt für den Fall, daß die kleine Kugel negativ ist, eine große Streuung der Einzelwerte auf (jeder Punkt ist ein Mittel von mindestens fünf Durchschlägen). Dies ist im Bild durch die verschiedene Länge der Striche, die jeweils den niedrigsten und höchsten Meßwert miteinander verbinden, angedeutet.

1) Ausführliche Arbeit s. Ann. d. Phys. (5) **14**, 415, 1932.

1) G. Hammershaimb u. P. Mercier, Arch. sc. phys. et nat. (5), **3**, 356 u. 488, 1921; C. E. Guye u. J. J. Weiglé, Arch. sc. phys. et nat. (5), **5**, 19, 85 u. 197, 1923; G. Hammershaimb, Arch. sc. phys. et nat. (5), **5**, 292, 1923.

Die Versuche mit Kohlensäure (Fig. 3) lieferten für die 15 mm-Kugelelektroden innerhalb der Meßgenauigkeit von 2 Proz. bis zum Verflüssigungsdruck, der für 20° C bei 58,5 kg/qcm liegt, die Erfüllung des Gesetzes von Paschen in der Form $U = f(p \cdot s)$, wobei U die Durchschlagspannung, p der Gasdruck und s die Schlagweite sind, also nicht die Abhängigkeit der Durchschlagspannung vom Produkt Dichte mal Schlagweite, wie nach der Theorie zu erwarten wäre.

Für Kohlensäure ist es gelungen, auch in ihrer flüssigen Phase den Durchschlag zu messen. Zunächst vereitelte der im Gefäß immer vorhandene Staub, der sich bei Gasfüllung am Boden ablagert, in der Flüssigkeit aber schwimmt, durch das elektrische Feld zwischen die Elektroden gezogen wird und Brücken bildet, jede Messung. Ein Wegbrennen durch Funken zerstörte die Elektroden und zerkleinerte lediglich die Staubfasern, so daß — wohl durch Spitzenwirkung — die Durchschlagspannung stark herabgesetzt wurde. Erst nachdem der zwischen den Elektroden durch ein schwaches Feld gesammelte Staub abgesaugt worden war, konnten die in Fig. 3 eingezeichneten Werte aufgenommen werden. Diese sind Mittel aus mehreren Meßreihen, wobei die Einzelwerte nur mehr eine Streuung von ±4 Proz. aufwiesen.

Die Werte für flüssige und gasförmige Kohlensäure sind also trotz eines Dichtesprunges von etwa 1 : 9 in vollkommener Übereinstimmung. Zur Erklärung des Durchschlags in flüssiger Kohlensäure spricht dies für die Annahme eines verschleierten Gasdurchschlags. Daß tatsächlich durch die Einwirkung des elektrischen Feldes eine Verdampfung eintreten kann, wird durch Fig. 4 veranschaulicht. Die Temperatur ist dabei so eingestellt, daß es nur eines geringen Anstoßes bedarf, um die flüssige Kohlensäure zum Verdampfen zu bringen. Während vor Anlegen der Spannung keine Gasblasen zu sehen sind, wachsen sie, wenn die Spannung genügend groß geworden ist, in länglicher Form aus den Elektroden, werden von diesen losgerissen und aus dem Feld getrieben. Bei Kurzschließen der Spannung nehmen sie Kugelgestalt an, die Verdampfung hört auf.

In flüssiger Kohlensäure wurde der Druck ebenfalls bis 120 kg/qcm erhöht (Fig. 5). Über dem Verflüssigungspunkt nimmt die Durchschlagspannung noch zu, aber weniger stark, als der für das Gas bestätigten Paschenkurve entspricht.

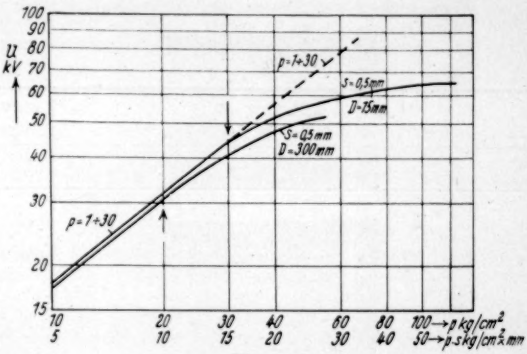

Fig. 1.

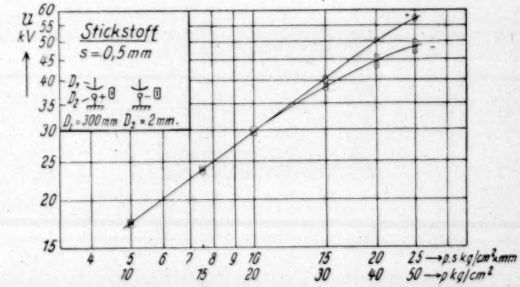

Fig. 2.

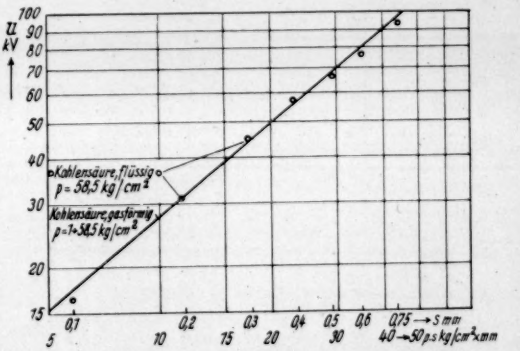

Fig. 3.

Zum Vergleich sind in Fig. 5 auch die Kurven für Luft eingezeichnet. In Luft waren die Durchschlagwerte am genauesten, die Streuung

gering und das Gesetz von Paschen bis 50 kg/qcm erfüllt, darüber hinaus traten allerdings starke Abweichungen ein. Es ist fraglich,

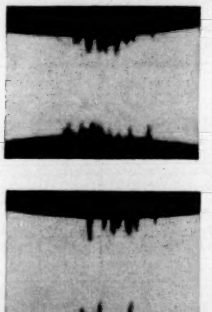

Fig. 4.

ob auch diese durch Raumladung allein erklärt werden können; es treten nämlich hier in Luft über 50 kg/qcm und auch in der flüssigen Kohlensäure sehr beachtliche Feldstärken auf. Diese be-

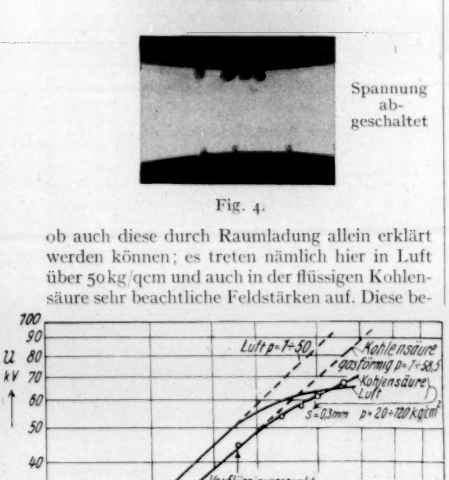

Fig. 5.

tragen, wenn man von jeder Spitzenwirkung absieht und homogenes Feld annimmt, 1500 bis 2200 kV/cm, sind also von einer Größenordnung, bei der bereits der Elektronenaustritt aus den Elektroden von entscheidendem Einfluß sein kann.

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann danke ich ergebenst für Veranlassung und stete Förderung der vorliegenden Arbeit. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bin ich für Gewährung der nötigen Mittel zu großem Dank verpflichtet.

W. Koch (Berlin-Reinickendorf), Über den Zündvorgang von Entladungen mit Glühkathode bei niedrigen Gasdrucken.

Beim Durchschlag zwischen kalten Elektroden müssen während des Zündvorganges fast alle Ladungsträger erst geschaffen werden, bei Verwendung einer geeigneten Glühkathode stehen von vornherein wenigstens genügend Elektronen für den Stromtransport zur Verfügung. Als erstes soll ein Entladungsgefäß, das nur Glühkathode und Anode enthält, behandelt werden. Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf des Zündvorganges in einem Rohr, das mit Quecksilberdampf von etwa 10^{-2} mm *Hg*-Druck gefüllt war. Der Elektrodenabstand betrug 6 cm. Das Kathodenstrahloszillogramm [1]) ist wie alle folgenden von links nach rechts geschrieben und gibt den Spannungsverlauf am Entladungsgefäß wieder. Im Punkt *A* wird eine Stoßspannung ans Entladungsgefäß angelegt. Bei *B* erreicht sie ihren vollen Wert von 330 Volt und bleibt bis *C* unverändert. Zwischen *C* und *D* erfolgt der Durchschlag, die Spannung bricht zusammen und gleichzeitig entsteht die endgültige Entladungsform. Die Zeit *AC* sei Verzögerungszeit, die Zeit *CD* Aufbauzeit genannt. Damit eine derartige Entladung zünden kann, muß die negative Raumladung an der Kathode durch positive Ionen vermindert werden. Das Eintreten der Zündung hängt, wie ich schon vor kurzem [2]) näher ausgeführt habe, von dem raumladungsvermindernden Einfluß eines einzelnen Ions und von ihrer Zahl ab. Die Wirksamkeit eines Ions ist um so größer, je langsamer es sich durch die negative Raumladung hindurchbewegt. Unter Wirksamkeit verstehe ich dabei die Zahl der von einem Ion aus der negativen Raumladung

1) Für die Aufnahme der Oszillogramme bin ich Herrn Dipl.-Ing. Kühn sehr zu Dank verpflichtet.
2) Gauvereinssitzung Kiel, Juli 1932.

befreiten Elektronen[1]). Wie die strenge Rechnung zeigt, die von Herrn Scherzer durchgeführt wurde (allerdings für Drucke, bei denen die freie Weglänge klein gegenüber den Gefäßdimensionen ist), kommt es nicht bloß auf den Absolutwert der Ionengeschwindigkeit, sondern auch auf ihre Änderung mit der Feldstärke an. Nach dem Bisherigen ist die Deutung der Verzögerungszeit einfach. Es ist die Zeit, die verstreicht, bis eine genügende Anzahl positiver Ionen in die negative Raumladung eingedrungen ist. Sie ist im Gegensatz zu der Zündung bei kalten Kathoden keine statistisch definierte Größe, sondern hängt, wie ihre Größenordnung nahelegt, mit der Laufzeit der positiven Ionen zusammen. Fig. 2 zeigt mehrere Aufnahmen desselben Zündvorganges. Die Ausmessung der Platte ergibt, daß die Verzögerungszeit innerhalb der Meßgenauigkeit von 2 Proz. konstant ist. Die Aufbauzeit hängt außer von der Geometrie des Entladungsgefäßes vom Ionisierungskoeffizienten α und damit von der Gasart und dem Gasdruck ab. Sie ist beispielsweise für Quecksilber kürzer als für Argon. Zur Erläuterung des Druckeinflusses dient Fig. 3. Bei komplizierten Kathodenformen, wie sie in technischen Entladungsgefäßen benutzt werden, spielt auch die Querausbreitung der Entladung über die Emissionsfläche der Kathode eine Rolle.

Nach diesen Erörterungen des Zündvorganges in Zweielektrodenröhren ist die Wirkungsweise des Gitters leicht zu übersehen. Der Einfachheit halber soll nur der Fall betrachtet werden, daß das Gitter beim Zünden negativ geladen ist. Dann ist der Tatbestand folgender: Nach Anlegen der Anodenspannung fließt zur Anode ein Elektronenstrom, der durch die negative Gitterspannung gesteuert wird. Dieser Elektronenstrom ionisiert hauptsächlich in dem Raum zwischen Gitter und Anode. Die dabei gebildeten positiven Ionen wandern zum größten Teil zum Gitter, weil es stärker negativ ist als die Kathode. Der Rest gelangt zur Kathode und vermindert dort die negative Raumladung. Die Zündung erfolgt ebenso wie bei Zweielektrodenröhren, sobald die Zahl der positiven Ionen in der negativen Raumladung einen bestimmten Wert überschreitet. Die Steuerung des Vorstromes mit Hilfe der Gitterspannung erlaubt es uns nun, den Zündvorgang experimentell zu beeinflussen. Fig. 4 bringt dafür ein Beispiel. Die drei Oszillogramme sind an einem Rohr mit Argonfüllung von etwa 10^{-1} mm Druck aufgenommen und zeigen den zeitlichen Verlauf der Anodenspannung. Die Gitterspannung lag in allen drei Fällen fest am Rohr, während die Anodenspannung durch eine Wanderwelle angelegt wurde. Die Anodenspannung war bei den drei Aufnahmen die gleiche, während die Gitterspannung verändert wurde. Die Werte der Gitterspannung sind in der Figur angegeben. Die Verzögerungszeit ist um so größer, je negativer die Gitterspannung ist. Das ist ohne weiteres einleuchtend. Denn je negativer die Gitterspannung ist, desto kleiner ist der Elektronenvorstrom und desto weniger Ionen werden vom Vorstrom erzeugt. Außerdem wandert ein größerer Teil von ihnen zum Gitter. Beide Umstände wirken dahin, daß eine zum Zünden ausreichende Zahl von positiven Ionen erst später an der Kathode vorhanden ist, als bei weniger negativem Gitter. Derselbe Versuch ist in Fig. 5 an einem Rohr von wesentlich größeren Dimensionen mit Quecksilberdampffüllung wiederholt. Die Zeiten sind in diesem Fall entsprechend länger. Zur Erläuterung der Versuche muß noch gesagt werden, daß sie beim Gitterwiderstand Null ausgeführt wurden. Das geschah, damit die beim Anlegen der Anodenspannung influenzierte Gitterladung in einem Bruchteil der Verzögerungszeit abfließen konnte. Das wurde durch gesonderte Versuche geprüft. Andererseits kann man umgekehrt durch Behinderung des Abfließens der Influenzladungen den Zündvorgang beeinflussen. Die Oszillogramme in Fig. 6 sind alle bei gleicher Gitter- und Anodenspannung, aber bei verschiedenem Gitterwiderstand aufgenommen. Je größer der Gitterwiderstand, desto kürzer ist die Verzögerungszeit. Ob das allein durch Beeinflussung des Abfließens der influenzierten Ladungen zustande kommt oder ob eine Stauwirkung der positiven Ionen hinzukommt, sei dahingestellt.

Das bisher Gesagte läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei gittergesteuerten Entladungsgefäßen ist es in ganz einfacher Weise möglich, den Zündvorgang zu beeinflussen. Durch Verändern der Gitterspannung oder des Gitterwiderstandes läßt sich die Verzögerungszeit verlängern oder verkürzen. Die Aufbauzeit läßt sich durch Wahl des Gases, des Gasdruckes und der Gefäßgeometrie in weiten Grenzen willkürlich festlegen.

Zum Schluß sei an einem Beispiel erläutert, welche experimentellen Möglichkeiten derartige Entladungsgefäße bieten. Fig. 7 zeigt eine Schaltung zur Messung von Vorströmen ohne Stabilisierung der Entladung durch hohe Vorwiderstände. Zwei Rohre GG_1 und GG_2 liegen parallel an derselben Spannungsquelle. Beide werden zunächst durch negative Gitterspannung am

[1]) Im Zündpunkt muß, wie Herr Rogowski ausgeführt hat, der Ionisierungsanstieg 1 sein. Infolgedessen gilt genau wie bei kalten Kathoden eine Zündbedingung von der Form $\gamma\,(e^{\int_0^d \alpha\,dx} - 1) = 1$, wenn unter γ die Wirksamkeit unter den Bedingungen des Zündpunktes verstanden wird.

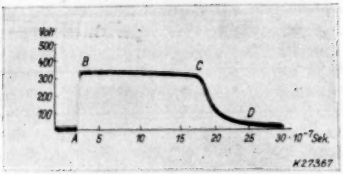

Fig. 1. Zeitlicher Verlauf des Zündvorganges einer Entladung mit Glühkathode. Techn. Oxydkathode. Quecksilberdampf 10^{-2} mm *Hg*. Elektrodenabstand 6 cm.

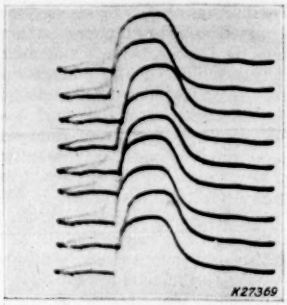

Fig. 2. Nachweis der strengen Reproduzierbarkeit des Zündverlaufes bei Entladungen mit Glühkathode. Gittergesteuertes Entladungsgefäß mit Argonfüllung von $\sim 10^{-1}$ mm *Hg*. Abstand Anode—Kathode 1 cm. Anodenspannung 300 Volt.

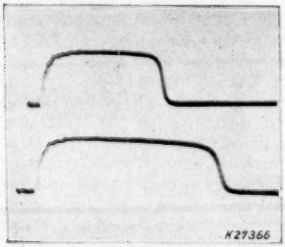

Fig. 3. Einfluß des Quecksilberdampfdruckes auf den Zündverlauf. Entladungsgefäß der Fig. 1. Der Dampfdruck wurde bei der unteren Kurve durch Anblasen des Entladungsgefäßes mit Luft von Zimmertemperatur etwas herabgesetzt. Dadurch wird sowohl die Verzögerungszeit wie auch die Aufbauzeit verlängert. Anodenspannung 330 Volt.

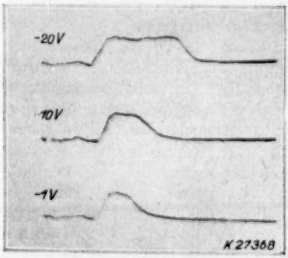

Fig. 4. Einfluß der Gitterspannung auf die Verzögerungszeit. Entladungsgefäß der Fig. 2. Argonfüllung von $\sim 10^{-1}$ mm *Hg*. Anodenspannung 160 Volt.

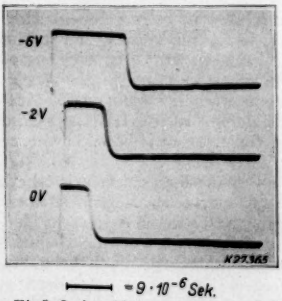

Fig. 5. Einfluß der Gitterspannung auf die Verzögerungszeit. Älteres technisches 50 Amp.-Rohr mit *Hg*-Dampffüllung von etwa 10^{-2} mm Druck. Anodenspannung 330 Volt.

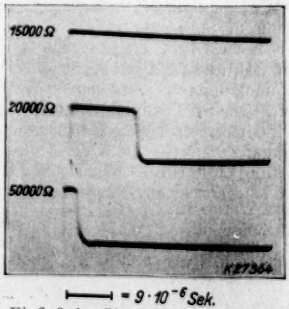

Fig. 6. Einfluß des Gitterwiderstandes auf die Verzögerungszeit. Entladungsgefäß und Maßstab wie in Fig. 5.

Zünden gehindert. Mit dem Galvanometer J kann man dann den Vorstrom, der durch das rechte Rohr fließt, messen. Durch Verkleinern der negativen Gitterspannung an GG_1 kann man alle

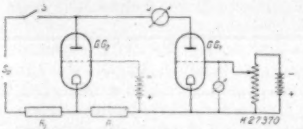

Fig. 7. Schaltung zur Messung von Vorströmen.

Werte des Vorstromes bis an den Zündpunkt heran erhalten. Zündet das Rohr, so fließt durch das Galvanometer ein großer Strom, der es zerstören würde, wenn es nicht sofort abgeschaltet würde. Dieses Abschalten besorgt das linke Rohr. Beim Zünden des rechten Rohres entsteht am Widerstand R_1 ein Spannungsabfall, der die negative Gitterspannung am linken Rohr ausgleicht und es zum Zünden bringt. Dadurch bricht die Anodenspannung am rechten Rohr zusammen und es geht aus. Da die Zündzeit des linken Rohres, wie vorhin gezeigt wurde, sehr kurz ist, bleibt das Galvanometer unversehrt. In Fig. 8 ist eine mit dieser Schaltung erhaltene Vorstrommeßreihe wiedergegeben. Man kann sogar aus dem Ausschlag des Galvanometers die

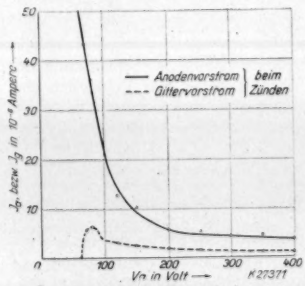

Fig. 8. Vorströme beim Zünden eines gittergesteuerten Entladungsgefäßes. Meßrohr mit Wolframglühkathode und Heliumfüllung von 0,26 mm Hg Druck. Zu jeder in der Figur angegebenen Anodenspannung gehört eine bestimmte Gitterspannung, bei der die Entladung zündet. Der Anodenvorstrom ist im wesentlichen Elektronenstrom, der Gittervorstrom entsteht bei höheren Anodenspannungen (100 Volt) durch Einstrom am Gitter.

Zündzeit ermitteln. Diese ballistische Methode ergibt die gleiche Größenordnung, wie sie aus oszillographischen Messungen folgt. Auch zur willkürlichen Unterbrechung von Zündvorgängen zwecks optischer Untersuchung des Zündvorganges können ganz ähnliche Schaltungen dienen.

E. Rupp (Berlin), Neuere Versuche zur Polarisation der Elektronen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Auf der vorjährigen Physikertagung konnte ich über Versuche berichten, die den Nachweis des magnetischen Momentes freier Elektronen zum Gegenstand hatten[1]). Ich habe diese Versuche weiter fortgesetzt und möchte im ersten Teil meines Vortrags kurz darauf eingehen. Im zweiten Teil werde ich über neue Versuche bei zweimaliger 90°-Streuung ausführlicher berichten.

a) Die frühere Versuchsanordnung war folgende: Ein Strahl schneller Elektronen wird an Gold zunächst unter einem Streuwinkel von 90° reflektiert und durchstrahlt darauf eine dünne Goldfolie. Die Elektronen mit Geschwindigkeitsverlusten werden nach der Reflexion am Goldreflektor durch ein geeignetes elektrisches Feld aus dem Strahlengang abgelenkt. Die an der durchstrahlten Folie entstehenden Beugungsringe zeigen einen ungleichförmigen Schwärzungsverlauf. Die Ringe sind am intensivsten auf der Seite der Einfallsebene des Strahls, wo zweimalige Streuung in gleicher Richtung stattgefunden hat. Die volle Periode der ungleichförmigen Schwärzung beträgt 360°. Drehen und Schwenken der Goldfolie haben ergeben, daß die ungleichförmige Schwärzung nicht etwa durch die geometrische Struktur der Goldkristalle bedingt sein kann. Schließlich haben Versuche mit magnetischen Längs- und Querfeldern den Nachweis erbracht, daß diese ungleichförmige Schwärzung tatsächlich mit dem magnetischen Moment des Elektrons ursächlich zusammenhängt.

Die älteren Beugungsaufnahmen zeigten den Polarisationseffekt im wesentlichen nur an den äußeren Ringen, besonders am Ring $\overline{19}\,|\,\overline{20}$. Außerdem waren die Aufnahmen häufig durch eine ungleichmäßige Verteilung des Schwärzungsuntergrundes gestört[2]). Bei der Fortführung der Versuche hat sich nun ergeben, daß die Polarisation auch an den weiter innen liegenden Ringen auftritt, also nicht etwa auf den Ring $\overline{19}\,|\,\overline{20}$ beschränkt ist, und daß der ungleichmäßige Schwärzungsuntergrund, wie bereits früher erwähnt, auf sekundären Effekten beruht. Sorgt man nämlich durch den Einbau von Bleiblenden in die Versuchsröhre dafür, daß die bei den hohen Spannungen von über 200 kV entstehenden Röntgenstrahlen den Film nur in geringem Maße schwärzen, und achtet man während der Belichtungszeit darauf, daß keine Glimmentladung in der Versuchsröhre auftritt, so ist der ungleichförmige Schwärzungsverlauf

1) E. Rupp, Physik. Zeitschr. **33**, 158, 1932.
2) A. a. O., S. 160.

auch an den Ringen ⟩ 8 und ⟩ 12 deutlich festzustellen (Fig. 1), und die Photometrierung der

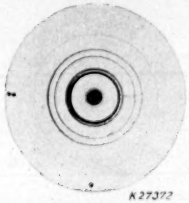

Fig. 1. Polarisationsaufnahme an Gold 250 kV.

Aufnahmen (Fig. 2) läßt nur noch einen ganz geringen und gleichmäßigen Schwärzungsschleier erkennen. Die verschieden starke Schwärzung der Ringe im Schnitt $\parallel E$ im Gegensatz zum

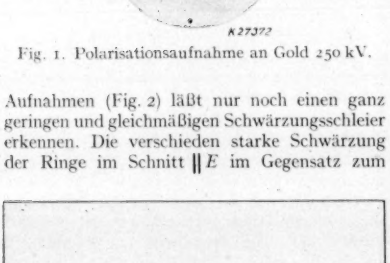

Fig. 2a.

Fig. 2b.

Fig. 2. Photometrierkurven der Aufnahme Fig. 1. a) Schnitt || der Einfallsebene; b) Schnitt ⊥ zur Einfallsebene.

Schnitt $\perp E$ ist sehr gut zu sehen. Die innersten Ringe ⟩ 3 und ⟩ 4 hingegen zeigen auch jetzt noch keine deutliche Polarisation.

Die Polarisation an den inneren Ringen ist besonders deutlich auf den Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten (Fig. 3) zu sehen, die wiederholt hart umkopiert wurden. Die Belichtungszeiten dieser Aufnahmen betragen 18 und 70 Minuten.

Die Aufnahmen der Fig. 3 weisen noch eine weitere Verbesserung in bezug auf die Halterung des Filmes auf. An Stelle der zwei Marken (Fig. 1), die senkrecht zueinander stehen, werden hier drei Marken benutzt, von denen zwei senkrecht zueinander stehen, während die dritte auf der Winkelhalbierenden der beiden anderen liegt. Auf diese Weise kann geprüft werden, ob und wieweit der geometrische Mittelpunkt des photographischen Filmes vom Durchstoßungspunkt des Elektronenstrahles abweicht, was bei der Feststellung der Lage des Schwärzungsminimums von Wichtigkeit ist.

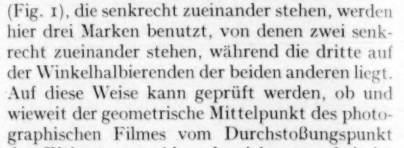

Fig. 3a Fig. 3b Fig. 3c

Fig. 3. Aufnahmen bei verschiedenen Belichtungszeiten; Gold; 250 kV.
a) 70 Min., b) 20 Min., c) 18 Min. belichtet.

Die Ermittelung des Schwärzungsminimums spielt besonders bei den Versuchen eine Rolle, die Polarisation durch magnetische Felder zu verlagern. Es treten hierbei folgende Beeinflussungen ein: Ein magnetisches Längsfeld dreht die Polarisation entsprechend der Beziehung $H_{90^\circ} = \frac{\pi m_0 v c}{2 e l \sqrt{1-\beta^2}}$. Ein magnetisches Querfeld parallel der Einfallsebene des Elektronenstrahls bringt bei einer bestimmten Feldstärke, die für den Fall der Kompensation der magnetischen Ablenkung durch elektrische Felder durch die Gleichung $H_t = \frac{\pi m_0 v c}{2 e l (1-\beta^2)}$ bestimmt ist, die Polarisation zum Verschwinden und bei der doppelten Feldstärke zum Umklappen[1]).

Auf die Fortsetzung dieser Versuche kann ich im Rahmen meines heutigen Vortrages nur hinweisen, ich will aber erwähnen, daß die quantitative Auswertung der Aufnahmen über das Verschwinden der Polarisation zu einer Übereinstimmung von 5 Proz. mit den errechneten Werten geführt hat.

1) A. a. O., S. 164. Dort muß es in Fig. 12 „Querfeld" heißen anstatt „Längsfeld", wie aus dem Text eindeutig hervorgeht.

b) Die Versuche bei Reflexion unter 90° und darauf folgender Durchstrahlung einer Folie stellen offenbar keinen einfachen Fall der Elektronenpolarisation dar. Man wird erwarten, daß Versuche bei zweimaliger Streuung um 90° zu Aussagen über die Grundvorgänge besser geeignet sind. Dieser Fall der Polarisation ist außerdem bereits seit längerer Zeit von Mott[1]) theoretisch behandelt worden. Auch liegen hierüber eine Reihe Experimente vor. Von diesen sind alle, die mit Elektronen von 10 kV und kleineren Geschwindigkeiten arbeiten, negativ verlaufen. In letzter Zeit hat Dymond[2]) über Versuche mit höheren Spannungen, nämlich mit 80 kV, berichtet und gibt an, eine Polarisation an Gold von 1,7 Proz. gefunden zu haben. Nun sind derartige Versuche bei so hohen Spannungen besonders dann sehr schwierig, wenn man den einen Reflektor gegenüber dem anderen verdreht, wenn man also die Versuchsanordnung in voller Analogie zu dem Nörrenbergschen Polarisationsapparat der Optik einrichtet. Außerdem kann aus dem Auftreten einer unsymmetrischen Reflexion allein noch nicht auf einen Polarisationseffekt geschlossen werden, da die Fehlermöglichkeiten bei so hohen Spannungen schwer zu übersehen und auszuschalten sind. Vielmehr muß bei allen Polarisationsversuchen geprüft werden, ob durch äußere Magnetfelder eine Beeinflussung der Polarisation eintritt und ob diese Beeinflussung aus dem Verhalten des magnetischen Elektronenkreisels zu verstehen ist. Erwünscht ist naturgemäß die direkte Bestimmung der Präzessionsperiode des Elektronenkreisels aus der magnetischen Beeinflussung.

Um die Drehung von Apparatteilen zu vermeiden, habe ich daher folgende Versuchsanordnung getroffen: Ein Elektronenstrahl hoher Geschwindigkeit wird zunächst an einer Goldfolie gestreut. Aus den gestreuten Elektronen werden diejenigen im Winkelbereich der 90°-Streuung ausgeblendet und an einem dünnen Golddraht reflektiert. Nun werden Relativmessungen bei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten durchgeführt, wobei der Golddraht gegen einen Aluminiumdraht, der mit ihm auf derselben Achse sitzt, vertauscht wird. Der Golddraht steht senkrecht zur Einfallsebene des Elektronenstrahls. Um die Apparatur justieren zu können, wird die durch die Versuche von Langstroth[3]) begründete Annahme gemacht, daß bei 20 kV sowohl für *Al* wie *Au* keine merkliche Polarisation auftritt. Die Ergebnisse liefern also Relativwerte von *Au* zu *Al* bei der gleichen hohen Strahlgeschwindigkeit unter der Annahme, daß die Polarisation von *Au* und *Al* bei 20 kV 0 Proz. ist.

Die verwendete Versuchsröhre ist in der Fig. 4 dargestellt. Die vom Glühdraht G emittierten Elektronen werden auf die Spannung U beschleunigt und fliegen durch die Schlitzblende B_1 (0,2 : 5 mm, die breite Seite in der Zeichenebene liegend) auf die dünne Goldfolie P_1 auf. Die Folie ist etwa 10^{-4} cm dick. Die um 90° gestreuten Elektronen werden durch zwei Blenden B_2 von je 0,2 mm Durchmesser und 50 mm Abstand ausgesondert und treffen auf den als Analysator dienenden dünnen Draht P_2. Es wurden Gold- und Aluminiumdrähte von 0,12 und 0,2 mm Durchmesser verwendet. Die an P_2 um 90° in der Zeichenebene gestreuten Elektronen gelangen in die Auffänger A_1 und A_2. Um langsame Elektronen von den Auffängern abzuhalten, sind auf den Kappen vor A_1 und A_2 dünne Goldfolien gleicher Dicke angebracht. Der ganze Strahlengang der Elektronen von B_1 bis zu diesen Kappen verläuft in geerdeten Metallhülsen. Die Versuchsröhre wird durch Hochfrequenz gut ausgeheizt.

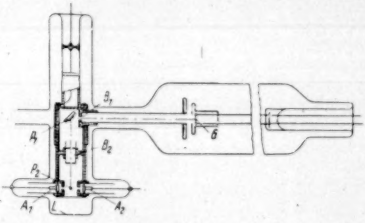

Fig. 4. Versuchsröhre zur zweimal 90°-Streuung (halbschematisch).

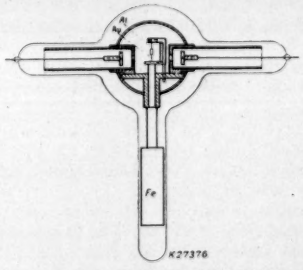

Fig. 5. Anordnung der Polarisatordrähte in der Versuchsröhre. Schnitt senkrecht zur Ebene $A_1 A_2$ der Fig. 4 (halbschematisch).

Von besonderer Wichtigkeit ist die Justierung der dünnen Analysatordrähte. Die Befestigung der Drähte zeigt Fig. 5. Ein Galgen,

1) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **135**, 429, 1932.
2) Dymond, Proc. Roy. Soc. **136**, 638, 1932.
3) Langstroth, Proc. Roy. Soc. **136**, 558, 1932.

der durch einen Stift geführt wird, hält oben den Gold- und unten den Aluminiumdraht. Die Drähte können durch den Anker *Fe* magnetisch bewegt werden, bis zu einem oberen und einem unteren Anschlag, der ihre Lage zum Elektronenstrahl fixiert. Die Justierung der Drähte erfolgt zunächst mittels eines Lichtstrahls durch die Blendenröhre B_2. Dann wird die Justierung nochmals mit Elektronen von 20 kV vorgenommen. Hierbei wird besonders geprüft, daß die Achse der Drähte mit der Achse der Führung, die den Galgen hält, genau zusammenfällt. Vertauscht man den Galgen derart, daß der obere Golddraht jetzt unten steht, so muß das Beugungsbild des Lichtstrahls durch B_2 im Falle guter Justierung erhalten bleiben. Ferner werden die Drähte daraufhin untersucht, ob sie nicht etwa unrund sind. Dazu kann der Galgen geschwenkt werden, so daß der Führungsstift nicht wie in der Zeichnung in Fig. 6 rechts liegt, sondern links in gleichem Abstand von der linken Kappe. Eine eingehende Beschreibung der Apparatur wird anderen Orts gegeben.

Die Auffänger A_1 und A_2 sind mit zwei Elektrometern E_1 und E_2 verbunden, deren Empfindlichkeit stets kontrolliert wird. Die Ausschläge in beiden Elektrometern werden gleichzeitig beobachtet. Die Messung geht in der Weise vor sich, daß der Ausschlag in E_1 abgelesen wird, wenn sich das Elektrometer E_2 auf 20,0 Skalenteile aufgeladen hat. Darauf wird auf gleiche Empfindlichkeit reduziert und das Verhältnis A_1 zu A_2 gebildet. Dieses Verhältnis wird für den *Al*-Draht gleich 100 gesetzt. Dann wird der *Au*-Draht in den Elektronenstrahl gebracht und wieder A_1 durch A_2 ermittelt.

Bei 20 kV wird nun die Justierung so getroffen, daß $\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_{Al} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_{Au}$ mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 1 Proz. ist. Darauf werden Versuche bei 130 und 250 kV durchgeführt. Die Mittelwerte aus zahlreichen Meßreihen und abweichenden Justierungen haben ergeben:

Für 130 kV beträgt die Polarisation von *Au* zu *Al* im Sinne zweimaliger Streuung um 90° in gleicher Richtung 3 bis 4 Proz., für 250 kV beträgt sie 9 bis 10 Proz. Die eingehenden Messungen werden andernorts veröffentlicht. Die Polarisation nimmt also mit wachsender Strahlgeschwindigkeit stark zu. Die Ergebnisse entsprechen hierin nicht der Mottschen Theorie der Elektronenpolarisation, die für 127 kV 15,5 Proz. und für 204 kV 14 Proz. erwarten läßt.

Nun muß noch der Nachweis erbracht werden, daß es sich bei diesen Streuversuchen tatsächlich um eine Eigenschaft des magnetischen Moments der Elektronen handelt. Dies geschah durch Beeinflussung der Polarisation durch ein magnetisches Querfeld, dessen Kraftlinien parallel der Zeichenebene der Fig. 4 verlaufen. Die Versuchsröhre und die Einzelmessungen werden anderenorts beschrieben. Hier sei das Ergebnis mitgeteilt: Für 250 kV ist ein Verschwinden der Polarisation durch ein transversales Magnetfeld von 440 Gauß zu erwarten [Gl. (2)], wenn $l = 10$ cm. Die Experimente ergaben bei zweimaliger Streuung um 90° und Kompensation der magnetischen Ablenkung durch ein elektrisches Feld für 250 kV eine Polarisation von $+ 0{,}2 \pm 1$ Proz. bei 440 ± 20 Gauß an Gold gegen Aluminium. Innerhalb dieser Fehlergrenzen läßt sich also die Polarisation tatsächlich zum Verschwinden bringen. Man wird daraus schließen können, daß die gefundene unsymmetrische Reflexion mit dem magnetischen Moment des Elektrons in ursächlichem Zusammenhang steht.

Zur Frage nach dem Grundvorgang der Polarisation wurde noch der folgende Versuch durchgeführt: In einer anderen Versuchsröhre war die Anordnung der Auffänger so getroffen, daß sie nicht in einem Winkel von 90°, sondern von 135° zum Elektronenstrahl stehen. Es werden also alle diejenigen Elektronen aufgefangen, die am Gold- bzw. Aluminiumdraht um 45° gestreut worden sind. Mit dieser Röhre wurde innerhalb von 1 bis 2 Proz. Fehlergrenzen für 250-kV-Elektronen keine Polarisation gefunden.

Durch den letzteren Versuch ist demnach nachgewiesen, daß der Polarisation bei zweimaliger Streuung um 90° ein anderer Vorgang zugrunde liegen muß als bei den Versuchen mit Durchstrahlung einer dünnen Folie (siehe a). Man darf vielleicht folgende Arbeitshypothese aufstellen: Bei der Streuung um zweimal 90° handelt es sich um Polarisation am Atomkern. Bei der einmaligen Streuung um 90° und darauf folgender Durchstrahlung einer Folie werden die Elektronen am Atomkern polarisiert, der Nachweis der Polarisation erfolgt jedoch durch einen anderen Vorgang, der vielleicht in einer Reflexion der Elektronen an einer Potentialschwelle bestehen könnte. Eine solche Potentialschwelle wird gerade bei kleinen Streuwinkeln besonders ausgeprägt zur Wirksamkeit kommen können.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur elektrostatischen Theorie der Frequenzabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten und der Dielektrizitätskonstanten in gemischten Lösungen starker Elektrolyte.

I. Allgemeine Theorie.

Von H. Falkenhagen und W. Fischer.

1. Einleitende Bemerkungen.

Mit dieser ersten Notiz beginnen wir die Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Dispersion der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten in Mischungen starker Elektrolyte beschäftigen sollen. Im Falle einfacher Elektrolyte war es der Theorie gelungen, diesen Dispersionseffekt vorauszusagen[1]). Zahlreiche spätere Experimente konnten die Theorie in ihren wesentlichen Zügen bestätigen, so daß ihr wenigstens im Gebiete verdünnter Lösungen eine quantitative Bedeutung zukommt[2]). Die experimentelle Untersuchung des Dispersionseffektes an Mischungen ist kürzlich im Debyeschen Laboratorium begonnen worden[3]). Gerade im Hinblick hierauf schien es uns von Wichtigkeit, auch die Theorie auf Mischungen auszudehnen. In dieser ersten Notiz sollen zunächst die allgemeinen Rechnungen für eine Mischung von beliebig vielen Elektrolyten entwickelt werden. Es zeigt sich, daß eine Lösung von quantitativem Charakter ganz allgemein gelingt wenigstens im Gebiete genügend verdünnter Lösungen, wo die Prämissen der elektrostatischen Theorie in guter Annäherung zutreffen. In weiteren Publikationen sollen dann die Anwendungen auf die verschiedenartigsten Fälle folgen. Wir werden zuerst das Dreiionenproblem diskutieren in Verallgemeinerung der Überlegungen von Bennewitz, Wagner und Küchler[4]), die nur den stationären Fall für den Spezialfall von zwei Ionensorten, denen eine dritte Ionensorte in relativ sehr geringer Menge zugesetzt ist, einer Behandlung unterzogen haben. Diese Verallgemeinerung der vereinfachten Rechnungen von Bennewitz, Wagner und Küchler auf den Fall eines auf die Ionen einwirkenden elektrischen Wechselfeldes ist ebenfalls möglich; das Ergebnis dieser Rechnungen stimmt, soweit wir schon jetzt übersehen, qualitativ mit dem experimentellen Befund von Spaght[5]) überein und läßt eine Interpretation der dort wiedergegebenen Kurven zu. In weiteren Notizen werden das Dreiionenproblem usf. einer eingehenden strengen Diskussion unterzogen.

2. Die allgemeinen Differentialgleichungen des Problems der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten von Mischungen starker Elektrolyte.

In der modernen Elektrolyttheorie spielt ein System von Verteilungsfunktionen F_{ij} eine bedeutsame Rolle; die F_{ij} sind folgendermaßen definiert. Wir denken uns zwei Volumenelemente dS_P und dS_Q fest im Raum an der Stelle P und Q orientiert. Wir merken uns während der Zeit τ die Summe aller Zeitintervalle, während welcher sich in dS_P ein Ion der Sorte i oder in dS_Q ein Ion der Sorte j befinden. Die Zahl der Ionen der Sorte i im cm^3 im Zeitmittel sei n_i; entsprechend sei n_j die Zahl der j-Ionen im cm^3. Dann gilt, wenn nur τ hinreichend groß ist:

$$\frac{t_i}{\tau} = n_i dS_P; \quad \frac{t_j}{\tau} = n_j dS_Q, \tag{1}$$

t_i ist hierin die Summe aller Zeitintervalle, während welcher sich innerhalb der Zeit τ in dS_P ein i-Ion befindet; entsprechend mißt t_j die gesamte Zeit, während welcher sich ein j-Ion in dS_Q aufhält.

Es wird aber auch eine Wahrscheinlichkeit dafür existieren, daß sich als Folge der interionischen Kräfte gleichzeitig in dS_P ein Ion der Sorte i und in dS_Q ein Ion der Sorte j befinden. Die Häufigkeit dieser Konfigurationen mißt F_{ij}. Kennt man also F_{ij}, so kann man sofort angeben, während welcher Zeitdauer t_{ij} innerhalb der Beobachtungszeit τ sich gleichzeitig in dS_P ein Ion der Sorte i und in dS_Q ein j-Ion befinden. Es gilt nämlich

$$t_{ij} = \tau F_{ij} dS_P dS_Q. \tag{2}$$

Unter Heranziehung der Kinematik und Dynamik elektrolytischer Lösungen gelangt man leicht zu den allgemeinen Grundgleichungen[6]) (3), die den Leitfähigkeitsproblemen sogar in nichtstationären Fällen zugrunde liegen:

$$\frac{\partial F_{ij}}{\partial t} = kT\left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right)\Delta F_{ij} + \left(\frac{e_i}{\varrho_i} - \frac{e_j}{\varrho_j}\right) X \frac{\partial F_{ij}}{\partial x} - \frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_i e_i}{\varrho_i}\sum_p e_p F_{pj} + \frac{n_j e_j}{\varrho_j}\sum_p e_p F_{ip}\right). \tag{3}$$

1) P. Debye u. H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 401 ff., 1928.

2) Näheres siehe in der Monographie „Elektrolyte" von H. Falkenhagen, S. Hirzel, Leipzig 1932, S. 216–229. Die englische Übersetzung erscheint in der Reihe der Monographien, die Prof. R. H. Fowler (Cambridge) herausgibt.

3) M. E. Spaght, Physik. Zeitschr. **33**, 534, 1932.

4) K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Physik. Zeitschr. **30**, 623, 1929.

5) l. c.

6) Siehe P. Debye u. H. Falkenhagen, l. c. Gl. (19).

Die Gleichungen (3) nehmen auch auf die Brownsche Bewegung der Ionen Rücksicht. Die äußere elektrische Feldstärke X wirkt parallel x. e_i bzw. e_j und ϱ_i bzw. ϱ_j bedeuten die elektrischen Ladungen und die Reibungsgrößen der Ionen der Sorte i bzw. j. Weiter sind T die absolute Temperatur, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und k die Boltzmannsche Konstante $1{,}37 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$.

3. Berechnung der Verteilungsfunktionen G_{ij}.

Wir wollen nun annehmen, daß X sehr klein sei und periodische Schwingungen mit der Kreisfrequenz ω ausführe. Die Verteilungsfunktionen ohne Einwirkung des elektrischen Feldes nennen wir F_{ij}^0, wobei gilt[1])

$$F_{ij}^0 = n_i n_j \left(1 - \frac{e_i e_j}{DkT} \frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{4}$$

Wir dürfen daher ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} X &= E e^{i\omega t} \\ F_{ij} &= F_{ij}^0 + g_{ij}. \end{aligned}\right| \tag{5}$$

Dabei ist g_{ij} klein gegenüber F_{ij}^0; diese Annahme ist innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Ohmschen Gesetzes also für kleine Feldstärken E richtig, d. h. solange wir es noch mit keinem Wien-Effekt zu tun haben. Die Abweichungen g_{ij} der Verteilungsfunktionen werden ebenfalls harmonische Schwingungen mit der Kreisfrequenz ω ausführen. Wir setzen daher an

$$g_{ij} = G_{ij} e^{i\omega t}. \tag{6}$$

Unter Einführung der Beziehungen (4) und (5) in (3) und unter Heranziehung der schon von L. Onsager[2]) im stationären Fall benutzten Relationen

$$G_{ii} = 0, \quad G_{ij} = -G_{ji} \tag{7}$$

entstehen die grundlegenden Differentialgleichungen des Leitfähigkeitsproblems:

$$\left.\begin{aligned} \Delta G_{ij} - i\omega w_{ij} G_{ij} - \sigma_i w_{ij} \sum_p e_p G_{pj} \\ - \sigma_j w_{ij} \sum_p e_p G_{ip} = - t'_{ij} \frac{\partial F_{ij}^0}{\partial x}. \end{aligned}\right| \tag{8}$$

Dabei sind zur Abkürzung eingeführt worden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{w_{ij}} &= kT \left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_j}\right) \\ t'_{ij} &= w_{ij} \left(\frac{e_i}{\varrho_i} - \frac{e_j}{\varrho_j}\right) E \\ \sigma_i = \frac{4\pi}{D} \frac{n_i e_i}{\varrho_i}; \quad \sigma_j &= \frac{4\pi}{D} \frac{n_j e_j}{\varrho_j} \end{aligned}\right| \tag{9}$$

Wir wollen weiterhin annehmen, wir hätten s verschiedene Ionensorten in der Lösung. Zufolge (7) und der Beziehungen

$$t'_{ij} = -t'_{ji}, \quad w_{ij} = w_{ji}, \quad F_{ij}^0 = F_{ji}^0$$

ergeben sich dann $\frac{s(s-1)}{2} = \delta$ Gleichungen mit δ Unbekannten G_{ij}. Im Falle des Dreiionenproblems würden wir also drei Gleichungen für die drei Größen G_{12}, G_{13}, G_{23} erhalten.

Unter Einführung von (5) in (8) und bei Benutzung von folgender Abkürzung:

$$t_{ij} = t'_{ij} \frac{e_i e_j n_i n_j}{DkT} = w_{ij} \left(\frac{e_i}{\varrho_i} - \frac{e_j}{\varrho_j}\right) E \frac{e_i e_j n_i n_j}{DkT} \tag{10}$$

lauten die δ Gleichungen:

$$\Delta G_{ij} - i\omega w_{ij} G_{ij} - w_{ij} \left(\sigma_i \sum_p e_p G_{pj} + \sigma_j \sum_p e_p G_{ip}\right) = t_{ij} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{11}$$

Von den G_{ij} kann man lediglich aussagen, daß sie an der Stelle $r = 0$ endlich bleiben sollen.

Da weiter

$$\Delta \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right) = \varkappa^2 \frac{\partial \left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)}{\partial x}$$

ist, folgt für jedes G_{ij} zufolge (11) eine Differentialgleichung von der Ordnung 2δ der Form

$$\sum_1^{\delta} \Delta^l G_{ij} C_{ij}^{(l)} + G_{ij} C_{ij}^{(0)} = A_{ij} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \tag{12}$$

wobei die $C_{ij}^{(l)}$, $C_{ij}^{(0)}$ und A_{ij} bestimmte aus (11) zu gewinnende Konstante bedeuten und z. B. unter Δ^l die l-fache Anwendung des Operators Δ verstanden ist; d. h. es gilt beispielsweise

$$\Delta^2 G_{ij} = \Delta \Delta G_{ij}.$$

Die Lösung der homogenen Differentialgleichung

$$\sum_1^{\delta} \Delta^l G_{ij} C_{ij}^{(l)} + G_{ij} C_{ij}^{(0)} = 0 \tag{13}$$

[1]) Vgl. Debye-Falkenhagen, l. c., Gl. (22). $\varkappa$ ist die charakteristische Größe der Elektrolyttheorie.

[2]) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277, 1927.

führt zu dem Ansatz[1])

$$G_{ij} = \sum_{k=1}^{k=\delta} m_{ij}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right). \tag{14}$$

Eine spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung (12) lautet

$$G_{ij} = B_{ij} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right), \tag{15}$$

wobei B_{ij}, wie man durch Einführen von (13) in (12) erkennt, bestimmt ist durch

$$B_{ij} = \frac{A_{ij}}{\sum_1^\delta \varkappa^{2l} C_{ij}^{(l)} + C_{ij}^{(0)}}. \tag{16}$$

Die vollständige Lösung von (12) heißt somit

$$G_{ij} = \sum_1^\delta m_{ij}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right) + B_{ij} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right). \tag{17}$$

Damit diese Lösung für $r = 0$ endlich bleibt, muß

$$\sum_1^\delta m_{ij}^{(k)} + B_{ij} = 0 \tag{18}$$

sein.

Setzt man die gefundene Lösung (17) in die Ausgangsgleichung (11) ein, so folgen die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k m_{ij}^{(k)} \alpha_k^2 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right) - i\omega w_{ij} \sum_k m_{ij}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right) \\ &- w_{ij}\left(\sigma_i \sum_p e_p \sum_k m_{pj}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right) + \sigma_j \sum_p e_p \sum_k m_{ip}^{(k)} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right)\right) = 0, \end{aligned}\right| \tag{19}$$

$$\varkappa^2 B_{ij} - i\omega w_{ij} B_{ij} - w_{ij}\left(\sigma_i \sum_p e_p B_{pj} + \sigma_j \sum_p e_p B_{ip}\right) = t_{ij}. \tag{20}$$

Für jedes einzelne α_k^2 hat man somit die Gleichung:

$$m_{ij}^{(k)} \alpha_k^2 - i\omega w_{ij} m_{ij}^{(k)} - w_{ij}\left(\sigma_i \sum_p e_p m_{pj}^{(k)} + \sigma_j \sum_p e_p m_{ip}^{(k)}\right) = 0$$

oder

$$\alpha_k^2 = i\omega w_{ij} + \frac{w_{ij}}{m_{ij}^{(k)}}\left(\sigma_i \sum_p e_p m_{pj}^{(k)} + \sigma_j \sum_p e_p m_{ip}^{(k)}\right). \tag{21}$$

Als Unbekannte treten demnach auf:

$B_{ij}: \delta$ Größen, $m_{ij}^{(k)}: \delta^2$ Größen, $\alpha_k^2: \delta$ Größen, d. h. insgesamt $2\delta + \delta^2$ Größen. Zu der Bestimmung dieser $2\delta + \delta^2$ Unbekannten bestehen $2\delta + \delta^2$ Gleichungen. Zur Ermittelung dieser Unbekannten verfährt man in folgender Weise. Die δ linearen Gleichungen (20) liefern zunächst die Größen B_{ij}. Zur Bestimmung der δ^2 Unbekannten $m_{ij}^{(k)}$ stehen bei Benutzung von (18) und (21) insgesamt δ^2 lineare Gleichungen zur Verfügung. Endlich ergeben die δ Gleichungen (21) unmittelbar die δ Werte $\alpha_1^2 \cdots \alpha_\delta^2$. Beispielsweise sind für das Dreiionenproblem 15, für das Vierionenproblem 48 lineare Gleichungen zu lösen[2]). Man erkennt also, daß die Diskussion der Anwendungen der allgemeinen Theorie zwar sehr mühsam, aber prinzipiell nicht kompliziert ist.

4. Ermittelung des zusätzlichen Potentials Ψ_i' um das Ion i und der auf das Ion i wirkenden Kraft.

Wir knüpfen zunächst an die Poissonsche Gleichung an, welche die Verteilungsfunktionen G_{ij} und $\Delta\Psi_i'$ miteinander verknüpft, an. Ψ_i' bedeute das infolge der Ionenbewegung hervorgerufene Potential um das Ion i, welches sich dem Ruhpotential überlagert. Die Poissonsche Gleichung hat die Form

$$n_i \Delta\Psi_i' = -\frac{4\pi}{D} \sum_j e_j G_{ij} e^{i\omega t}. \tag{22}$$

[1]) Man gelangt zu diesem Ansatz (14) auch auf folgendem Wege. Führt man den Ansatz

$$G_{ij} = m_{ij} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha r}}{r}\right)$$

in das homogene Differentialgleichungssystem (13), wobei also die rechten Seiten von (13) gleich Null zu setzen sind, so bestimmt eine Determinante δ^{ter} Ordnung gleich Null gesetzt die α^2-Werte $\alpha_1^2 \cdots \alpha_1^1 \cdots \alpha_\delta^2$. Zu jeder Wurzel α_k^2 gehört ein System der Konstanten $m_{ij}^{(k)}$; damit gelangen wir wieder zu dem Ansatz (14). Wie wir sogleich zeigen werden, brauchen wir die Determinante gar nicht auszurechnen, um die α_k^2 zu bestimmen.

[2]) Wir glauben, daß sich im Laufe der Diskussion noch weitere Vereinfachungen ergeben werden.

Führen wir hierin die Ausdrücke für die G_{ij} entsprechend (17) ein, so entsteht

$$\Delta\Psi_i' = -\frac{4\pi}{Dn_i}\left(\sum_j\sum_k e_j m_{ij}^{(k)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right)+\sum_j e_j B_{ij}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)\right)e^{i\omega t}. \tag{23}$$

Die homogene Gleichung $\Delta\Psi_i' = 0$ hat als Lösung

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\text{const}\, r^2 + \frac{F_i'}{r}\right). \tag{24}$$

worin F_i' eine Konstante bedeutet und ferner das Glied, welches proportional mit r^2 verläuft, verschwinden muß[1]). Eine spezielle Lösung der inhomogenen Gleichung (23) ist gegeben durch

$$\Psi_i' = -\frac{4\pi}{Dn_i}\left(\sum_k M_i^{(k)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right)+N_i\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)\right)e^{i\omega t}. \tag{25}$$

Hierin bedeuten $M_i^{(k)}$ und N_i Konstante. Substituiert man den Ausdruck (25) für Ψ_i' in (23), so bestimmen sich diese Konstanten zu

$$N_i = \frac{1}{\varkappa^2}\sum_j B_{ij}e_j; \quad M_i^{(k)} = \frac{1}{\alpha_k^2}\sum_j m_{ij}^{(k)}e_j. \tag{26}$$

Die allgemeine für das Leitfähigkeitsproblem bedeutsame Lösung von (25) für das zusätzliche Potential Ψ_i' lautet demnach:

$$\Psi_i' = -\frac{4\pi e^{i\omega t}}{Dn_i}\left[\sum_k\sum_j\frac{m_{ij}^{(k)}}{\alpha_k^2}e_j\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\alpha_k r}}{r}\right)+\sum_j\frac{B_{ij}e_j}{\varkappa^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\frac{F_i}{r}\right]. \tag{27}$$

Damit dieser Ausdruck (27) bei kleinem r endlich bleibt, muß man verlangen, daß

$$\sum_k\sum_j\frac{m_{ij}^{(k)}}{\alpha_k^2}e_j+\sum_j\frac{B_{ij}}{\varkappa^2}e_j+F_i = 0 \tag{28}$$

ist; diese Beziehung liefert die F_i. Entwickelt man jetzt das zusätzliche Potential Ψ_i' in eine Reihe nach wachsenden r und beschränkt man sich auf die Nähe des Zentralions i, so ergibt (27) und (28), wenn man mit dem linearen Gliede[2]) in $r\cos\vartheta = x$ abbricht, hierfür:

$$\Psi_i = \frac{4\pi}{Dn_i}x\left(\sum_k\sum_j e_j\frac{m_{ij}^{(k)}}{3}\alpha_k+\sum_j e_j\frac{B_{ij}\varkappa}{3}\right)e^{i\omega t}. \tag{29}$$

Die gesuchte Kraft K_i auf das i-Ion an der Stelle dieses ergibt sich zu:

$$-e_i\frac{\partial\Psi_i}{\partial x} = -\frac{4\pi e_i}{Dn_i}\sum_k\frac{\alpha_k-\varkappa}{3}\sum_j e_j m_{ij}^{(k)}e^{i\omega t} = K_i. \tag{30}$$

Damit ist die Aufgabe der Berechnung der Kraft auf das Ion i ganz allgemein gelöst. Nennen wir diese Kraft K_i, so ist nur noch zu bedenken, daß die äußere zufolge dem elektrischen Feld auf das Ion i wirksame Kraft, die Stokessche Reibungskraft, die elektrophoretische Kraft und die Kraft K_i zueinander im Gleichgewicht stehen. Hieraus ergibt sich schließlich die Geschwindigkeit des Ions i und damit die Beweglichkeit aus dem reellen Ausdruck der Kraft K_i, während der imaginäre Ausdruck den Dielektrizitätskonstantenüberschuß liefert. Denn die Geschwindigkeit, die aus der eben genannten Gleichgewichtsbedingung folgt, ist im allgemeinen komplex. D. h. der Momentanwert der Relaxationskraft entspricht nicht mehr der zum gleichen Zeitpunkt vorhandenen Geschwindigkeit; zwischen der elektrischen Feldstärke und der erzeugten Geschwindigkeit des Ions i besteht demzufolge eine Phasendifferenz. Mit anderen Worten, das Wechselfeld ruft zwei Stromkomponenten hervor, eine, die mit dem Feld in Phase ist, und eine zweite, die mit der zeitlichen Ableitung der Feldstärke, d. h. mit dem Maxwellschen Verschiebungsstrom in Phase ist.

1) Die Größe const muß Null sein, da das Zusatzpotential Ψ_i' in unendlich weiter Entfernung von dem Zentralion i Null sein muß.

2) ϑ bedeutet den Winkel zwischen der Feldrichtung und dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$.

Letzterer hängt formal mit der Dielektrizitätskonstanten zusammen. Demnach werden wir nicht nur eine Dispersion der Leitfähigkeit, sondern auch eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten, die ebenfalls frequenzabhängig ist, erwarten. Daß gerade eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten auftritt, erkennt man anschaulich aus dem Bilde der Ionenwolke. Denn verschiebt man ein Ion rasch um eine kleine Strecke, so kann die Ionenwolke zufolge ihrer endlichen Relaxationszeit nicht unmittelbar dieser Verschiebung folgen; vielmehr wird die Wolke noch nahezu um den früheren Ionenmittelpunkt zentrisch verteilt sein. D. h. eine Art quasielastische Kraft zieht das Ion nach seiner ursprünglichen Lage und tritt als Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten in Erscheinung. Die weiteren Untersuchungen, die wir demnächst veröffentlichen, befassen sich mit den mannigfaltigen Anwendungen der allgemeinen Überlegungen. Wir bemerken noch, daß natürlich auch aus unseren allgemeinen Überlegungen die Lösung des Zweiionenproblems, das Debye und Falkenhagen[1]) zuerst behandelt haben, überaus einfach folgt. In diesem Falle ist nach (18), (20) und (21)

$$B_{12} = \frac{t_{12}}{\varkappa^2 - \alpha_1^2}, \tag{31}$$

$$m_{12} = -B_{12},$$

$$\alpha_1^2 = i\omega_{12} + w_{12}(\sigma_1 e_1 + \sigma_2 e_2).$$

Hierin ist nach (9)

$$\frac{1}{w_{12}} = kT\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right), \tag{32}$$

$$t_{12} = \frac{1}{kT\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)}\left(\frac{e_1}{\varrho_1} - \frac{e_2}{\varrho_2}\right)\frac{e_1 e_2 n_1 n_2}{D k T} E.$$

Für das zusätzliche Potential um das Ion (1) bzw. (2) folgt:

$$\Psi_1' = \frac{4\pi r \cos\vartheta}{3 D n_1}\,\frac{t_{12}}{\varkappa + \alpha_1}\, e_2 e^{i\omega t} = \Psi_2'. \tag{33}$$

Die Ausdrücke (31) und (33) stimmen überein mit den von Debye und Falkenhagen abgeleiteten[1]).

1) Debye-Falkenhagen, l. c.

Zusammenfassung.

Es ist die allgemeine Lösung für das Leitfähigkeitsproblem von Mischungen von beliebig vielen Elektrolyten entwickelt worden. Zunächst werden die Lösungen für die Verteilungsfunktionen G_{ij} gegeben. Sodann wird das zusätzliche Potential, welches zu dem Ruhpotential zufolge der äußeren elektrischen Feldstärke hinzutritt, um das Ion i berechnet; hieraus ergibt sich sofort die auf dieses Ion zufolge der interionischen Wirkung beruhende Kraft. Letztere gestattet es, die Beweglichkeit einerseits und den Dielektrizitätskonstantenüberschuß andererseits auf jedes Ion bezogen zu berechnen. Die Lösung für einfache Elektrolyte resultiert unmittelbar. Es ist beabsichtigt, die allgemeine Lösung in weiteren Veröffentlichungen auf eine Reihe von Beispielen anzuwenden. In weiteren Notizen soll auch die Frequenzabhängigkeit der Beweglichkeiten für drei Ionen untersucht werden, und es soll versucht werden, noch allgemeinere Fälle (vier Ionen usf.) einer Diskussion zu unterziehen. Auch die experimentelle Untersuchung sowohl der Leitfähigkeit als auch der Dielektrizitätskonstanten im Zusammenhang mit den Ionenkräften dürfte von Interesse sein. Nach den entwickelten Methoden von M. Wien dürfte auch der Dielektrizitätskonstanteneffekt experimentellen Untersuchungen zugänglich sein.

In einer demnächst folgenden Notiz sollen zunächst die von Spaght im Debyeschen Laboratorium an Mischungen von $Ca_2Fe(CN)_6$ mit KCl, HCl und KOH auf experimentellem Wege gefundenen Dispersionskurven im Sinne der Vereinfachungen von Bennewitz, Wagner und Küchler theoretisch gedeutet werden. Die von diesen Forschern nur für den stationären Fall benutzten Näherungen führen nämlich für das nichtstationäre Dispersionsproblem zu einer verhältnismäßig einfachen Lösung für das Dreiionenproblem, die eine schnelle qualitativ richtige Deutung der gefundenen Ergebnisse liefert.

1) Vgl. Gl. (37) der Arbeit von Debye-Falkenhagen, l. c. Es ist $\alpha_1^2 = K^2$ in der Bezeichnungsweise letzterer Arbeit und

$$-\Omega q \varkappa^2 = \frac{4\pi}{D n_1} t_{12} e_2.$$

Universität Köln.

(Eingegangen 5. Oktober 1932.)

Über den Einfluß von Ionen auf die Ramanbanden des Wassers.

Von N. Embirikos.

W. Gerlach[1]) hat in dieser Zeitschrift Versuche über die Veränderung der Ramanbanden des Wassers durch Elektrolytzusätze mitgeteilt. Diese Versuche wurden wiederholt und auf mehrere Salze ausgedehnt.

1. Einwertige Chloride, *LiCl, NaCl, KCl.* Die früheren Ergebnisse werden bestätigt. Mit wachsender Konzentration nimmt die Intensität des kurzwelligen Teils der Doppelbande des Wassers (also des Teiles mit kleinerem $\Delta\nu$) ab. Schon bei 1-normalen Lösungen ist sie sehr gering. Oberhalb von 2–4-normalen Lösungen ist sie auch bei sehr langer Belichtung vollständig verschwunden, während gleichzeitig die Bande mit dem größeren $\Delta\nu$ an sich intensiver und merklich schärfer wird. Auch bei einer Dispersion von 25 Å pro mm ist die von 4047 und die von 4358 angeregte Ramanlinie ohne Struktur. Ihre Breite beträgt bei hohen Konzentrationen etwa 70 cm^{-1}.

Die Frequenzdifferenz scheint mit steigender Konzentration etwas zu wachsen, jedoch ist dies nicht sicher zu sagen, weil ein nicht zu beseitigender Fluoreszenzuntergrund und die Änderung der Breite eine genaue Messung nicht gestatten. Die Frequenzdifferenz gegen 4047 und gegen 4358 beträgt etwa 3550 cm^{-1}. Auch die von 3650 angeregte Ramanlinie mit der gleichen Frequenzdifferenz wurde beobachtet, jedoch ist sie wegen Überlagerung durch die von 3663 herrührende Ramanlinie verbreitert.

Ein Einfluß des Kations auf die Lage der Ramanbande des Wassers und auf die Konzentration des Verschwindens des kurzwelligen Teiles ist nicht beobachtet.

Fig. 1 zeigt eine Photometerkurve der von 4047 angeregten Bande in 8*n*-*LiCl*-Lösung (Dispersion 45 Å/mm. Vergr. 1:10).

2. Zweiwertige Chloride, $CaCl_2$, $SrCl_2$. Bei 1-normaler Lösung ist die Bande mit kleinem $\Delta\nu$ gerade noch erkennbar. Bei höheren Konzentrationen als 2-normal verschwindet sie, wobei wie bei den einwertigen Chloriden der

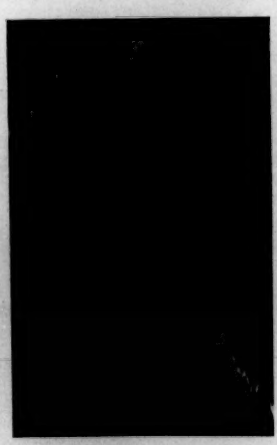

Fig. 1. *LiCl* 8 *n*. Phot. 1 : 10.

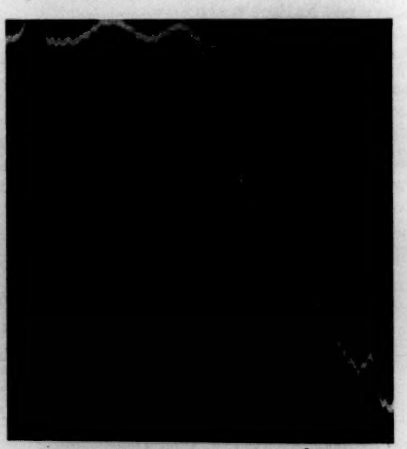

Fig. 2. NH_4NO_3 8 *n*. Phot. 1 : 10.

verbleibende Teil mit größerem $\Delta\nu$ intensiver und schärfer wird.

$ZnCl_2$ war wegen zu starker Fluoreszenz nicht zu untersuchen. $CdCl_2$ zeigte bis zu einer Konzentration von 2,8-normal die Doppelbande. Der Abstand der beiden Teilbanden ist gegenüber dem des reinen Wassers innerhalb der Meßgenauigkeit (50 cm^{-1}) nicht geändert.

3. Einwertige Nitrate, $LiNO_3$, $NaNO_3$, NH_4NO_3, zeigen sämtlich eine mit zunehmender Konzentration zunehmende Abstandsänderung der beiden Teilbanden. Die schärfsten Banden lieferte NH_4NO_3. Fig. 2 zeigt eine Photometerkurve einer 8-normalen Lösung (Dispersion 45 Å/mm. Vergr. 1:10). Gemessen wurden die Doppelbanden, welche von 4358 und 4047 angeregt waren. Bei 5–8-normalen Lösungen (innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von dem Kation) war der Abstand der Doppelbande 320 ± 25 cm^{-1}, während er in reinem Wasser zu

1) Phys. Zeitschr. **31**, 695, 1930.

$210 \pm 25\ cm^{-1}$ gemessen war. Der wesentliche Teil der Vergrößerung des Abstandes rührt von einer Verschiebung der kurzwelligen Teilbande nach kleinem $\Delta\nu$. Auch die von 3650 erregte Doppelbande wurde beobachtet, jedoch ist die Messung sowohl aus dem obengenannten Grund, als auch durch Störung durch Hg 4140 nicht möglich.

4. Zweiwertige Nitrate. Untersucht wurden Strontium- und Kadmiumnitrat in 2-normaler Lösung. Beide lieferten einen größeren Bandenabstand als das reine Wasser.

5. Einige Versuche mit Natriumsulfat und Kaliumkarbonat lieferten auch in konzentrierten Lösungen eine Doppelbande, die der des Wassers sehr ähnlich ist. Kaliumkarbonat scheint aber noch eine andere Veränderung der Wasserbande zu bedingen, vielleicht durch starke hydrolytische Spaltung.

Die Versuche bestätigen also den früheren Befund. Sie mußten vor ihrer Vollendung — Anwendung größerer Dispersionen — wegen meiner Rückkehr nach Griechenland abgebrochen werden, werden aber baldmöglichst weitergeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Überlassung von Institutsmitteln danke ich Herrn Professor Gerlach auf das herzlichste.

München, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1932.

(Eingegangen 11. Oktober 1932.)

Notiz zur Beeinflussung der inneren Reibung von O_2 durch ein Magnetfeld[1]).

Von Max Trautz und Egon Fröschel.

Die Veröffentlichung der Herren Engelhardt und Sack über die Reibungsänderung von O_2 in schwachen Magnetfeldern veranlaßt uns zu der folgenden Notiz.

Schon seit dem Jahr 1930 wurden hier im Physikal.-Chem. Institut Versuche mit O_2 bei normalen Drucken und mit hohen Magnetfeldern veranlaßt, die zunächst ohne Ergebnis blieben, aber mit verbesserter Anordnung in diesem Frühjahr wieder aufgenommen wurden, doch ohne Kenntnis davon, daß anderswo dieselbe Frage Bearbeitung fand.

Zur Messung der Reibung wird die in unserem Institut ausgearbeitete Transpirationsmethode verwandt. Es wird die Zeit gemessen, die ein bestimmtes Gasvolumen bei einem bestimmten Überdruck zum Durchströmen einer Kapillare braucht. Die Fehlergrenze der gewöhnlich gebrauchten Apparatur ist 0,3 Proz. In dieser Apparatur ist die Kapillare dem Magnetfeld angepaßt mit einer Länge von 2 cm und einer lichten Weite von 0,1—0,2 mm, so daß Gleitung keine merkliche Rolle spielen kann.

Im Gegensatz zu den Herren Engelhardt und Sack messen wir bei normalen Drucken und hohem, zunächst senkrecht zum Gasstrom verlaufendem Magnetfeld.

Temperaturschwierigkeiten gestatteten uns bis jetzt nur qualitative Ergebnisse. Der Effekt ist aber mit verschiedenen Kapillaren durchaus reproduzierbar, $\Delta\eta/\eta = -0{,}003$ bei einem Feld von 10—15 Kilogauß, in demselben Sinne, wie der von den Herren Engelhardt und Sack gefundene. Doch ist dieser Wert infolge Temperatureinfluß wahrscheinlich noch zu klein.

Wir beabsichtigen, nachdem wir jetzt die Temperaturschwierigkeiten beseitigt haben, die Ergebnisse unserer Messungen bei hohen Feldern in der nächsten Zeit herauszugeben.

Physikal.-Chem. Institut der Universität Heidelberg, den 25. Oktober 1932.

(Eingegangen 29. Oktober 1932.)

1) Phys. Zeitschr. **33**, 724, 1932.

Über einen neuen photoelektrischen Versuch.

Von Quirino Majorana.

Bei der Suche nach einem neuen Standpunkt zum klassischen Photoeffekt, nämlich der Emission von Elektronen aus Metallen unter dem Einfluß von Licht, bin ich einer Erscheinung begegnet, deren Erklärung nicht ganz einfach erscheint, sofern man sich dabei ausschließlich auf bis jetzt bekannte Erscheinungen stützen will. Dünne Lamellen oder Metallmembranen, möglichst halbdurchsichtig, zeigen, wenn man sie einer pulsierenden Strahlung aussetzt, eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Ich konnte diese Tatsache, wenngleich in sehr schwacher Intensität, einwandfrei sicherstellen, und es scheint mir, daß sie, wenigstens momentan, nicht ausschließlich durch eine mögliche thermische Einwirkung des Lichtes auf den Widerstand selbst interpretiert werden kann, eine Wirkung, die in den Metallen bekanntlich ein ähnliches Resultat haben würde.

Die verwendeten Metallmembranen bestanden aus *Ag*, *Au*, *Pt*, *Sn*, *Al*, *Zn*, die alle auf durchsichtigem Glas erzeugt oder befestigt wurden. Ich habe vorläufig noch nicht mit durch Kathodenzerstäubung gewonnenen Niederschlägen experimentiert.

Silber. Die ersten Feststellungen wurden mit Silber gemacht, das auf chemischem Wege auf Glas niedergeschlagen wurde. Durch Variation der Versilberungszeit war es möglich, die

Stärke der Membran nach Belieben zu regulieren. Die geeignetste Stärke scheint bei leichter blauer Transparenz vorhanden zu sein; diese entspricht etwa einigen zehn $\mu\mu$ Dicke. Vollkommen undurchsichtige Schichten gaben nur einen kleinen Effekt, außerordentlich dünne sind schlecht geeignet wegen ihres veränderlichen elektrischen Widerstandes. Zuerst fand eine Quarz-Quecksilberlampe von etwa 300 Watt Verwendung. Dieses Licht wurde mittels einer Quarzlinse L von 4 cm Durchmesser und 4 cm Brennweite auf einer Scheibe D konzentriert, die am Rande 24 Löcher von je 3 cm Durchmesser hatte (Fig. 1; diese Figur berücksichtigt nicht die Proportionen, und auf der Scheibe sind nur 12 Löcher eingezeichnet). Das Licht wird dann mittels zweier weiterer Linsen L_1 und L_2 auf die versilberte Glasplatte P konzentriert; hierauf wird die Scheibe mittels einer Rolle G durch einen

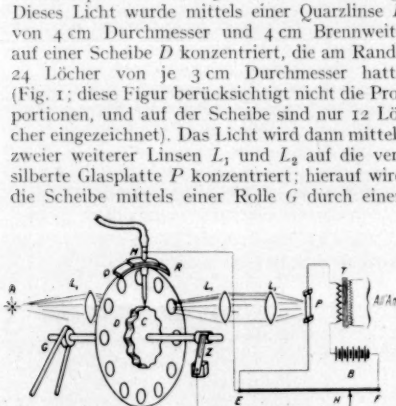

Fig. 1.

kleinen Elektromotor in Rotation versetzt; der Motor muß, um Induktionsstörungen zu vermeiden, in einiger Entfernung aufgestellt werden. Die Häufigkeit der Unterbrechung des auf die Platte P fallenden Lichtes beträgt ungefähr 500 in 1 sec. Die Platte P, die an ihren Längsenden mit Elektroden versehen ist, wird in den Primärstrom eines kleinen Burndept-Transformators T (Verhältnis 1:30) eingeschaltet, und zwar mit einer Akkumulatorenbatterie B mit regulierbarer Spannung von 2–16 Volt. Die anderen in der Zeichnung angegebenen Einzelheiten dieses Stromkreises beziehen sich auf einen zweiten späteren Versuch, worauf noch eingegangen werden wird. Die Sekundärseite des Transformators T ist mit Gitter und Heizfaden der ersten Lampe eines vierstufigen Verstärkers verbunden (Verstärkung etwa 100000).

Wenn man unter diesen Bedingungen das Licht direkt auf die Silbermembran fallen läßt, hört man in dem Telephon des Verstärkers den der Rotationsgeschwindigkeit der Lochscheibe D entsprechenden Ton. Allerdings ist die Intensität dieses Tones sehr schwach und kann nur bei sorgfältigstem Aufbau und geeigneter Wahl der Röhren des Verstärkers gut wahrgenommen werden. Der Ton verschwindet bei Zwischenschaltung einer Platte aus gewöhnlichem Glas in den Lichtweg oder auch bei Umdrehung der Platte P, so daß das Licht erst durch die Glasseite auf das Metall gelangt. Dagegen schwächt eine Quarzplatte den Effekt nicht merklich ab. Aus diesen Feststellungen folgt, daß die Wirkung auf das Silber direkt oder indirekt den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist, die von gewöhnlichem Glas absorbiert werden, also $\lambda < 3000$ Å. Der Effekt ist notwendigerweise mit der Batterie B verbunden; wenn deren Spannung wächst, so verstärkt sich entsprechend die Intensität des Tones und verschwindet bei der Spannung 0. Eine obere Grenze ist dadurch gegeben, daß der maximale Strom in der Lamelle nur 1 A betragen kann, erstens, weil die große Stromdichte in der Metallmembran Veränderungen und Brüche erzeugt und störende Geräusche im Telephon hervorruft, zweitens, weil infolge der Erwärmung das Glas brechen kann.

Nach diesen Feststellungen kann man zur ersten Orientierung versuchen, diesen Effekt auf den klassischen photoelektrischen zurückzuführen; hierhin weist vielleicht die Tatsache, daß die aktiven Strahlen die ultravioletten sind. Man könnte in der Tat glauben, daß unter der Wirkung dieses Lichtes, wenigstens an dem einen Ende der Lamelle, eine Elektronenemission stattfinden würde. Tatsächlich besteht längs derselben durch den hindurchgehenden Strom ein Spannungsabfall; aus diesem Grunde könnten an dem negativen Teil Elektronen austreten, um durch die äußere Atmosphäre hindurch einen Ionenstrom zu erzeugen. Ein solcher Strom könnte, wenn er stark genug wäre, seinerseits eine Erhöhung des im Primärkreis des Transformators T fließenden Stromes erzeugen. Dem würde der Ton im Telephon entsprechen, der deshalb einer scheinbaren Verminderung des Widerstandes der Metallamelle unter dem Einfluß des Lichtes zuzuschreiben wäre. Auf diese Art ließe sich auch das Auftreten des Effektes bei vorherigem Durchgang des Lichtes durch die Quarzplatte erklären, indem man annimmt, daß das Licht infolge der Transparenz noch wirksam ist. Aber selbst ohne auf das Quantitative näher einzugehen, widerspricht ein einfaches Experiment dieser Erklärung. Setzt man nämlich vor die Membran in sehr große Nähe ein Metallnetz mit starkem negativen Potential (120 Volt), so bleibt der Effekt unverändert; dasselbe zeigt sich außerdem, wenn man Schichten von auf Quarz niedergeschlagenem Silber benutzte, die auf der entgegengesetzten Seite lackiert waren und auf die man dann das pulsierende Licht durch den Quarz hindurch treffen ließ. Der Effekt läßt sich also nicht auf den klassischen photoelektrischen

zurückführen, und an seinem Zustandekommen ist das umgebene Gas nicht beteiligt. Aller Wahrscheinlichkeit nach muß er sich in gleicher Weise zeigen und vielleicht noch besser im besten Vakuum.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß die unter der Wirkung des pulsierenden Lichtes erzeugten Töne wahrscheinlich einer Veränderung des elektrischen Widerstandes der Lamellen zuzuschreiben sind. Man hat bis jetzt noch keine Möglichkeiten, zu entscheiden, welches das Vorzeichen dieser Veränderungen im Vergleich zu den Intensitätsvariationen des Lichtes ist. Es wäre weder leicht, noch sicher gewesen, die Phase des Wechselstromes im Telephon direkt mit der des Lichtes zu vergleichen; daher habe ich eine zweite pulsierende Widerstandsänderung in den Stromkreis der Lamelle eingeschaltet, die mit der des Lichtes synchron geht und sich in ihrer Intensität und Phase genau regulieren läßt, so daß die erste aufgehoben werden kann (Verschwinden des Tones).

Diese Vorrichtung besteht in einem kupfernen Zahnrad C, das koaxial mit der Scheibe D fest verbunden ist. Es trägt 24 Zähne (d. h. ebensoviel wie die Scheibe) von Sinusform. Gegen die Radzähne ist ein aus einem Stahlrohr M (Ausflußöffnung 0,3 mm ⌀) ausfließender Quecksilberstrahl gerichtet. Eine (in der Figur nicht eingezeichnete) Schutzvorrichtung aus Zelluloid dient zum Auffangen des Quecksilbers nach dessen Auftreffen auf das Rad C. Der Ausfluß von M kann den Zahnspitzen auf etwa 1 mm genähert werden; diese Zähne haben eine Vertiefung (in der Figur übertrieben dargestellt) von 2 mm, und ihre Oberfläche ist, um den Kontakt mit dem Quecksilber zu verbessern, gut amalgamiert. Die Ausflußgeschwindigkeit beträgt ungefähr 7 m/sec., da das Quecksilber aus einem 3 m hoch aufgestellten Behälter fließt. Da der Strahl unter diesen Umständen ungefähr 1 cm lang voll austreten kann, so besteht beim Drehen der Scheibe sicher in jedem Augenblick eine metallische Verbindung zwischen M und C. Die Länge des Strahles pulsiert auf diese Weise zwischen 1 und 3 mm; der elektrische Widerstand pulsiert entsprechend sinusförmig um 0,03 Ohm. Dieser Widerstand wird mittels einer kupfernen Bürste Z und eines Kontaktes an dem Stahlrohr M auf eine regulierbare Leitung EH, aus einem Kupferdraht EF von 1,5 mm Stärke und 1 m Länge, abgeleitet, der in den Kreisstrom von O und den Primärkreis von T eingeschaltet ist. Wenn z. B. EH 10 cm lang ist, so pulsiert sein mit dem Widerstand des Quecksilberstrahls kombinierter Widerstand um 4/100000 Ohm. Der Quecksilberstrahl wird von einem auf einer Leiste verschiebbaren Diopter QR getragen; auf diese Weise läßt sich seine Winkelstellung zu dem Scheibenloch, durch das der Lichtstrahl hindurchgeht, regulieren.

Wenn man nun sowohl den Punkt H wie auch die Winkelstellung des Quecksilberstrahles sorgfältig wählt, so kann man den Ton im Telephon vollkommen zum Verschwinden bringen. EH ist dann ein Maß für die durch das Licht hervorgerufenen Widerstandsschwankungen. Außerdem kann man noch durch stroboskopische Beobachtung des Strahls mit dem gleichen pulsierenden Lichte einen Punkt Z (Fig. 2) nahe der Spitze K eines Zahnes festlegen. Folglich gibt die Verschiebung ZK, als Bruchteil der Lichtperiode ausgedrückt, die (vorläufig noch nicht allzu genau feststellbare) Phasendifferenz der Stromschwankungen gegenüber dem Lichte. Da der Punkt Z der Spitze K näher liegt als dem Einschnitt I, so bedeutet dies eine Phasenverzögerung um einen Winkel φ, der ZK in Fig. 2 entspricht und einer Erhöhung

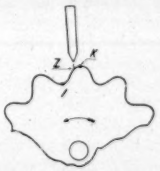

Fig. 2.

des Widerstandes durch das Licht. Es ist in der Tat weniger wahrscheinlich, daß es sich um eine Verminderung des Widerstandes mit einem entsprechenden Vorauseilen ZI handelt, oder irgendwie um einen noch größeren absoluten φ-Wert. Man kann also vorläufig den Schluß ziehen, daß unter der Einwirkung des pulsierenden Lichtes der Widerstand der Metallmembran ebenfalls pulsiert und daß er etwas größer wird als beim Fehlen des Lichtes.

Es ist nicht der Zweck dieser Arbeit, genaue quantitative Ergebnisse über den Wert von φ zu geben, was weiteren Versuchen mit einer vollkommeneren Einrichtung vorbehalten bleibe. Vorläufig kann ich jedoch sagen, daß für die Silberschichten die Wirkung des ultravioletten Lichtes der erwähnten Intensität eine Erhöhung des Widerstandes um etwa einige Hunderttausendstel seines Wertes hervorruft. Die Phasenvergrößerung φ scheint zwischen 20° und 45° zu liegen, jedoch bedarf diese Messung noch der Bestätigung.

Ersetzt man den Quecksilberbogen durch eine intensive Glühlampe (500 Watt), so wird der Ton noch gehört. Der Versuch gelingt dann auch noch, wenn man Linsen aus gewöhnlichem

Glas anstatt Quarzlinsen verwendet. Man versteht, daß die Einschaltung einer Glasplatte, die den Effekt im Falle des Quecksilberbogens verschwinden ließ, keine merkliche Schwächung mehr ausüben kann. Übrigens läßt ein Filter aus Manganoxydglas noch eine Spur des Effektes bestehen, während ein solches aus Nickeloxyd den Ton völlig verschwinden läßt. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß Silber einer ausgedehnten Farbenskala gegenüber, die vom Ultrarot bis zum Ultraviolett reicht, empfindlich ist.

Bedeckt man die Silberplatte mit einer Rußschicht und läßt auf diese das Licht fallen, so wird der Effekt merklich gesteigert, sowohl bei der Quecksilber- als auch bei der Glühlampe. Bei ersterer wird der Effekt durch die Einschaltung einer Glasplatte noch merklich geschwächt, verschwindet aber nicht ganz. Man kann also sagen, daß auch unter diesen Bedingungen das Ultraviolett eine gute Wirkung hat.

Platin. Die mit Silber ausgeführten Versuche sind unter Verwendung anderer Metalle wiederholt worden. Die handelsüblichen, mit Platin überzogenen Glasplatten, die durchlässiger und widerstandsfähiger sind als die versilberten, haben den Effekt bei einer geringeren Empfindlichkeit dem Ultraviolett gegenüber und bei einer erhöhten Empfindlichkeit bei langen Wellen gezeigt. Gewöhnliches Glas, das vor die *Hg*-Lampe gestellt wurde, schwächte in der Tat den Ton im Telephon nicht viel. Außerdem erscheint bei Verwendung der Glühlampe der Effekt merklich intensiver als beim Silber; er wächst in sehr ausgesprochenem Maße, wenn man die Platte mit Ruß schwärzt.

Bei Verwendung der Quecksilberlampe werden am Platin keine bemerkenswerten Einzelheiten beobachtet.

Gold. Mit geschlagenen, halbdurchsichtigen, grünen Goldfolien bedeckte Glasplatten haben Resultate ergeben, die sich mit denen der Platinversuche vergleichen lassen. Danach scheint es, als ob das Gold im Unterschied zum Silber und in Ähnlichkeit mit dem Platin keine selektive Empfindlichkeit im Ultravioletten besitzt.

Zinn. Etwa 1,3 μ starke, auf Glas geklebte Lamellen haben ähnliche Resultate ergeben wie *Pt* und *Au*, obwohl merklich schwächer. Mit stärkeren Lamellen (Stanniol von etwa 8 μ) findet man auch noch den Effekt, wenngleich schwächer.

Aluminium. Lamellen von 1,7 μ oder 2,8 μ haben mit der *Hg*-Lampe kein sicheres Resultat ergeben und mit der Glühlampe einen schwachen Effekt.

Zink. Die Versuche mit Zink stellten wegen des besonders starken (klassischen) photoelektrischen Effektes ein besonderes Interesse dar. Lamellen von nicht weniger als einigen Zehnern μ wurden hergestellt und auf Glas aufgekittet, ergaben jedoch keinen merklichen Effekt. Ehe man über das wirkliche Verhalten dieses Metalles entscheiden kann, wäre es angezeigt, die Versuche mit dünneren Lamellen zu wiederholen.

Auch bei den Versuchen mit *Pt*, *Au*, *Sn* ist ein gewisser φ-Wert festzustellen, der allerdings größer zu sein scheint als bei Silber, wie auch dieser Wert bei Bedecken mit Ruß zu wachsen scheint. Aber auch diese Ergebnisse bedürfen erst noch der Bestätigung.

Aus dem bisher Gesagten könnte nun der Verdacht entspringen, daß die festgestellte Erscheinung lediglich durch die durch das Licht hervorgerufenen thermischen Schwankungen bedingt wird. Gewiß ist zuzugeben, daß auf jeden Fall eine solche Ursache vorhanden sein muß; man könnte aber überdies glauben, daß deren Effekte sich zu einer (bis jetzt unbekannten) Einwirkung des Lichtes auf die Leitfähigkeit der Metalle direkt summieren werden. Die Zulässigkeit dieser zweiten Hypothese ließe sich ableiten aus der Tatsache der größeren Empfindlichkeit von *Ag* gegen Ultraviolett und aus dem Fehlen des Effektes mit solchem Lichte bei *Al*. Was die erste dieser Tatsachen angeht, so könnte man sie den bei den Metallen im allgemeinen und bei *Ag* im besonderen vorhandenen Fähigkeiten, die Ultraviolettstrahlungen zu absorbieren, zuschreiben. Aber abgesehen davon, daß *Ag* bei sehr dünnen Schichten für λ von ungefähr 3200 Å ausgezeichnet durchlässig ist und daß es sich folglich nicht merklich erwärmen kann, ist doch nicht ohne weiteres anzunehmen, daß die gesamte Energie der kürzeren λ des Quecksilberspektrums größer ist als die der längeren λ. Zwar können einzelne Linien des Ultraviolett bedeutend mehr Energie haben als jene des sichtbaren Spektrums. Ich glaube jedoch nicht ohne weiteres, daß die gesamte Energie für alle $\lambda <$ 3000 Å gegenüber dem übrigen Teile des Totalspektrums unbedingt größer sein muß.

Demgegenüber spricht das Vorhandensein einer Phasenverschiebung zwischen den Stößen des Lichtes und des Stromes wieder eher für die Wärmehypothese; würde es sich um eine reine elektro-optische Erscheinung handeln, d. h. um eine Störungswirkung des Lichtes auf die Elektronenverteilung (innerhalb oder außerhalb des Atoms), so könnte man eine solche Phasenverschiebung, wenigstens von der Größe akustischer Perioden, nicht verstehen. Eine Phasenverschiebung wird immer vorhanden sein, wenn auch mit verändertem Werte, dann, wenn die thermische und eine neue unbekannte elektro-optische Erscheinung gleichzeitig bestehen. Auch aus diesem Grunde werden weitere beabsichtigte Versuche von Interesse sein.

Obwohl dieser Bericht nur einen vorläufigen Charakter hat, möchte ich doch noch einige Überlegungen wiedergeben, um die erwähnten Unsicherheiten zu beseitigen.

Nehmen wir an, daß die beobachteten Tatsachen wirklich nur mit Hilfe der thermischen Hypothese erklärt werden könnten, das Licht also eine periodische Erwärmung hervorruft, deren Frequenz der Geschwindigkeit der Lochscheibe entspricht. Dies würde zur Bildung einer Wärmewelle im Innern der Glasunterlage Anlaß geben. Das gut bekannte Problem der thermischen Verteilung vereinfacht sich im vorliegenden Falle, indem man berücksichtigt, daß die Stärke der Metallmembranen sehr klein ist (auch im Vergleich zur Wärmewelle), und durch die Annahme eines Wärmeübergangskoeffizienten 1 zwischen dem Metall und dem Glas. Bezeichnet man mit k die Wärmeleitfähigkeit, mit ϱ die Dichte und mit c die spezifische Wärme, so errechnet sich bekanntlich die Wellenlänge zu:

$$l = 2\sqrt{\frac{\pi k}{n\varrho c}}.$$

Im Falle des Glases: $k = 0{,}002$, $\varrho = 2{,}5$, $c = 0{,}2$; und für $n = 500$ ergibt sich $l = 100\,\mu$.

Einem solchen Werte gegenüber ist die Dicke der Metallmembran, die für Silber von der Ordnung eines Bruchteils μ ist, vernachlässigbar. Die Idee der Wärmewellenlänge entspricht übrigens der anschaulichen Tatsache, daß die von der Metallmembran absorbierte Wärmemenge (wenn man den äußeren Wärmeleitungskoeffizienten, d. h. gegenüber der Luft, mit Null annimmt) sich während einer Halbperiode (Durchgang durch ein Scheibenloch) im Glas auf eine Tiefe von $\frac{\lambda}{2}$, d. h. 50 Mikron, verteilt. Nun wird von der Wärmemenge, die in jeder Sekunde von der Wärmequelle auf die rotierende Scheibe gebracht wird, nur die Hälfte auf die Metallmembran fallen; und von dieser Hälfte wird ein großer Teil sukzessive reflektiert werden. Bekanntlich absorbiert Silber nur 2–50 Proz. der Energie der verschiedenen λ vom Ultrarot bis zum Ultraviolett. Aus diesen Daten und aus der Kenntnis der Stärke der Hg-Lampe kann man näherungsweise die pulsierenden Temperaturerhöhungen der Metallmembran angeben. Sie hängt auch von der Wellenlänge l und infolgedessen von k ab. Einem größeren k entspricht eine kleinere Schwankung. Von diesem Gesichtspunkt aus war es von Interesse, die Wärmeleitfähigkeit der mit der Metallmembran in Kontakt befindlichen Masse zu ändern. Zu diesem Zwecke wurde die versilberte Glasplatte P in eine Quarzröhre von 15 mm Durchmesser eingeschlossen. Der Effekt ist auch durch das Quarz hindurch noch feststellbar, sowohl bei der Verwendung der Hg- als auch der Glühlampe. In der Röhre kann Wasser zirkulieren; die Silbermembran befindet sich also in innigem Kontakt mit dem Glase einerseits und mit dem Wasser andererseits. Der Effekt wird allerdings durch die Anwesenheit des Wassers etwas abgeschwächt; es ist jedoch interessant festzustellen, daß mit ruhendem oder stark bewegtem Wasser die Intensität des Effektes nicht verändert wird. Auch bei plötzlichen Veränderungen der Geschwindigkeit des Wassers kann man keine Veränderung des Telephontones wahrnehmen.

Ein ganz analoges Experiment wurde mit flüssiger Luft wiederholt. Auch hier findet infolge des Siedens der flüssigen Luft eine ständige Erneuerung des die Lamelle umgebenden Mediums statt. Der Effekt bleibt bestehen und scheint sogar etwas zuzunehmen, besonders bei Verwendung der Glühlampe. Bei diesen Versuchen sind also auf zwei verschiedene Arten die Bedingungen des Wärmeüberganges verändert worden, ohne daß Änderungen der Intensität des Effektes wahrgenommen werden konnten. Es wäre allerdings denkbar, daß in diesen beiden Fällen die Beeinflussung des thermischen Effektes nicht wahrnehmbar ist, daß er aber im Falle des Unterlagglases allein doch da wäre. Eine solche Schlußfolgerung kann aber nicht mit Sicherheit gezogen werden, es liegt mir nur daran zu zeigen, wie ich bereits am Anfang dieser Arbeit bemerkt habe, daß es, wenigstens zum Teil, nicht ohne weiteres möglich ist, die Beobachtungen durch eine direkte thermische Einwirkung auf den elektrischen Widerstand allein zu erklären. Übrigens würden die vorhergehenden Überlegungen dann einen realen Wert haben, wenn die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Metallmembranen genau bekannt sind. Wie aus den Arbeiten verschiedener Autoren hervorgeht, bewegt sich dieser Koeffizient um 0,004 pro 1° für die verschiedenen Metalle bei größeren Dicken, während er für die Metallmembranen (besonders die durch Kathodenzerstäubung erhaltenen) Null oder auch negativ sein kann. Auch ist es fraglich, ob man Lamellen, die mit Glas fest verbunden sind, ähnlich den freien, theoretisch behandeln kann, da doch die Glasunterlage den thermischen Veränderungen der Lamelle nicht ohne weiteres folgen kann.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß es fast scheint, als ob in den modernen physikalischen Theorien keine Möglichkeit für ein neues elektrisch-optisches Phänomen der beschriebenen Art besteht. Denkt man jedoch an die Unklarheiten, die noch teilweise in bezug

auf die Leitfähigkeit der Metalle bestehen (z. B. Supraleitung), so erscheint es doch angebracht, jede mögliche neue Erscheinung mit großer Aufmerksamkeit zu verfolgen.

Abgesehen von allen Vorbehalten kann man wohl sagen, daß, die Möglichkeit eines neuen rein elektrisch-optischen Effektes vorausgesetzt, sich dieser immer gemischt mit einem Effekt von optisch-thermisch-elektrischem Charakter zeigen wird. In gewissen Fällen kann der erste, z. B. bei *Ag* und mit ultraviolettem Licht, das Übergewicht haben, in anderen der zweite (geschwärzte Lamelle und Glühlampe).

Ehe man jedoch zu endgültigen Schlußfolgerungen gelangt, muß man erst noch genauere quantitative Messungen vornehmen, indem man die beobachteten Erscheinungen mit vollkommeneren Apparaten und unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht.

(Eingegangen 29. August 1932.)

BESPRECHUNGEN.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, bearbeitet von R. J. Meyer und Erich Pietsch. 8. Aufl. Systemnummer 59: Eisen. Teil B: Verbindungen des Eisens. Lieferung 5. Gr. 8°. XXXVIII und 293 S. mit 15 Abb. Berlin 1932. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 53.50, Subskr. RM 47.50.

Diese Lieferung enthält die Verbindungen, die Eisen neben andern Metallen enthalten, d. h., da in der Systematik des Handbuchs alle Nichtmetalle vor den Metallen kommen und das „Prinzip der letzten Stelle" gilt, alle Komplexsalze und Doppelsalze des Eisens, insbesondere die wichtigen Eisencyan-komplexe. Die zahlreichen Figuren sind im wesentlichen Zustandsdiagramme von Systemen, deren Komponenten Eisen- und andere Metallsalze sind.

Mit dieser Lieferung ist der Teil B, der die Verbindungen des Eisens behandelt, abgeschlossen, und zurückblickend muß man feststellen, daß die Redaktion im Verein mit einer Anzahl spezieller Fachleute hier ein Werk geschaffen hat, das es bisher nicht gab, und das dadurch und durch seine Vollständigkeit, Übersichtlichkeit und Gründlichkeit eine außerordentlich wertvolle Bereicherung der chemischen Literatur ist. G. M. Schwab.

G. Heußel, Elementare Elektrizitätslehre. I. Teil. IX und 80 S. Mit 140 Fig. Göttingen, 1932. Phywe-Verlag. Brosch. RM 3.—.

Das lesenswerte Buch „will der genialen Methode R. W. Pohls die Tore der höheren Schule öffnen helfen". Behandelt werden als Grundbegriffe der Elektrizitätslehre Stromstärke und Spannung, die zugehörigen gebräuchlichen Meßinstrumente und schließlich das Ohmsche Gesetz mit einigen Anwendungen: Neben- und Hintereinanderschaltung, Shunt, Wheatstonesche Brücke. Dabei ist der ganze Lehrgang konsequent auf die Anschauung von der „elektrischen Substanz" aufgebaut: zunächst werden mit teilweise recht originellen Versuchsanordnungen Erscheinungen aus der Physik der Gase untersucht und dann jedesmal der entsprechende elektrische Parallelversuch gemacht. Dadurch erarbeitet sich der Schüler die Grundlagen der Elektrizitätslehre in ungemein anschaulicher Weise.

Die zahlreichen Abbildungen, insbesondere die nach den vorzüglichen Vorbildern von Roller-Pricks angefertigten Schaltskizzen, sind klar und gut, nur versteht man nicht ganz, weshalb sich in einem für die Hand des Lehrers bestimmten Buch Abbildungen der Morsetaste, von Widerständen und Voltmetern, eines Stromwenders, Isolierschemels usw. finden, wenn anders es keine Reklame für die beteiligten Firmen sein soll. Ob man bei dem Nachweis des Ohmschen Gesetzes mit dem Quadrantenelektrometer bei dessen bekannten Tücken in einem von Stunde zu Stunde besetzten Schulphysiksaal immer so wundervolle Strom-Spannungs-Geraden erhält wie die angegebene, mag dahingestellt bleiben.

Das Buch kann für den Einführungsunterricht in die Elektrizitätslehre warm empfohlen werden; man wird es mit regem Interesse lesen und mancherlei Anregung daraus gewinnen. Wolf.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Professor Dr. K. H. Meyer in Mannheim zum ord. Professor für organische Chemie an der Universität Genf, der Privatdozent für Physik, insbesondere Atomphysik, an der Universität Berlin Dr. Hermann Schüler und der Privatdozent für Physik an der Universität Breslau Dr. Ludwig Bergmann zu a. o. Professoren an den gleichen Hochschulen.

In den Ruhestand: Der frühere Professor für angewandte Chemie und derzeitige Leiter des Thomason Civil Engineering College in Roorkee, Indien, Dr. P. P. Phillips.

Nobelpreis für Chemie 1932: Der Präsident der American Chemical Society und Direktor des Research Laboratory of General Electric Co. in Schenectady Dr. Irvin Langmuir in Schenectady.

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie Admiralsrat Dr. Karl Stoehr in Kiel, der frühere a. o. Professor der chemischen Technologie an der Universität Leipzig Dr. Anton Weddige, der Professor für technische Chemie am Royal Technical College in Glasgow, Dr. Thomas Gray.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.